



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11194542 A**(43) Date of publication of application: **21.07.99**

(51) Int. Cl. **G03G 9/087**  
**G03G 9/08**  
**G03G 9/113**  
**G03G 15/20**

(21) Application number: **10297366**(22) Date of filing: **19.10.98**(30) Priority: **06.11.97 JP 09304224**(71) Applicant: **FUJI XEROX CO LTD**

(72) Inventor: **NAKAMURA MASAKI**  
**YOSHIDA SATOSHI**

(54) **TONER FOR ELECTROPHOTOGRAPHY,  
 DEVELOPER FOR ELECTROPHOTOGRAPHY,  
 AND IMAGE FORMING METHOD**

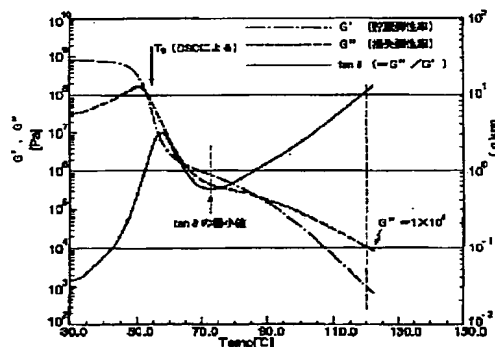
Image formation is conducted using a transferred medium where the same resin is used also in an image receiving layer.

(57) Abstract:

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a toner for electrophotography having oilless fixing suitability same to monochrome toner fixing, allowing fixing without using a mold-releasing agent or with a very small applying amount of it, exhibiting high image quality and high coloration, and excellent in reliability, and provide an image forming method using the toner.

**SOLUTION:** This toner contains a binding resin and a coloring agent, and a resin used for the binding resin is such a resin that the minimum value of  $\tan\delta$  in the binding resin exists in a range from a glass transition temperature( $T_g$ ) to a temperature where an elastic modulus loss ( $G''$ ) reaches  $G''=1 \times 10^4$  Pa, that the minimum value of the  $\tan\delta$  is less than 1.2, that a storage elastic modulus ( $G'$ ) at a temperature in the  $\tan\delta$  minimum is  $G'=5 \times 10^5$  Pa or more, and that a value of the  $\tan\delta$  at the temperature with the elastic modulus loss reached to  $G''=1 \times 10^4$  Pa is 3.0 or more. A small amount of a vinyl resin may be added acceptably to a polyester resin having these characteristics for use.



(51) Int.Cl.<sup>8</sup>  
 G 0 3 G 9/087  
 9/08  
 9/113  
 15/20 1 0 2

F I  
 G 0 3 G 9/08 3 2 1  
 15/20 1 0 2  
 9/08 3 2 5  
 3 3 1  
 3 6 5

審査請求 未請求 請求項の数20 O L (全 34 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-297366

(22) 出願日 平成10年(1998)10月19日

(31) 優先権主張番号 特願平9-304224

(32) 優先日 平9(1997)11月6日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005496

富士ゼロックス株式会社

東京都港区赤坂二丁目17番22号

(72) 発明者 中村 正樹

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(72) 発明者 吉田 聡

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(74) 代理人 弁理士 中島 淳 (外3名)

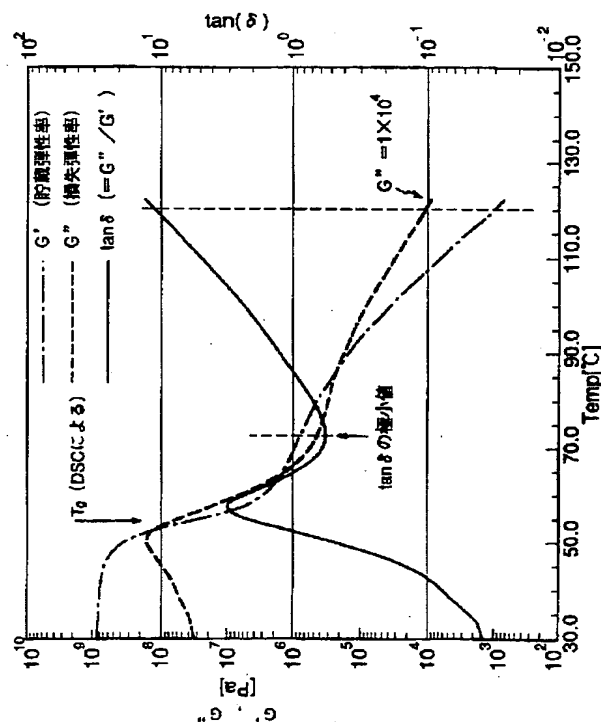
(54) 【発明の名称】 電子写真用トナー、電子写真用現像剤、及び画像形成方法

(57) 【要約】

【課題】 白黒トナー定着と同様のオイルレス定着適性を有し、離型剤を用いないか、極めて少量の塗布量で定着が可能であり、高画質・高発色で、信頼性に優れた電子写真用トナーとこれを用いた画像形成方法を提供する。

【解決手段】 結着樹脂及び着色剤を含む電子写真用トナーであって、前記結着樹脂として、ガラス転移温度

( $T_g$ ) から損失弾性率 ( $G''$ ) が  $G''=1 \times 10^4$  Pa になる温度の間に、該結着樹脂の  $\tan \delta$  の極小が存在し、その  $\tan \delta$  の極小値が 1.2 未満であり、その  $\tan \delta$  の極小における温度での貯蔵弾性率 ( $G'$ ) が  $G'=5 \times 10^5$  Pa 以上であり、且つ、 $G''=1 \times 10^4$  Pa になる温度での  $\tan \delta$  の値が 3.0 以上である樹脂を用いる。また、これらの特性を有するポリエステル樹脂にビニル系樹脂を少量添加して用いることもできる。さらに、受像層にも同じ樹脂を使用した被転写媒体を使用して画像形成を行う。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 結着樹脂及び着色剤を含む電子写真用トナーであって、

前記結着樹脂として、ガラス転移温度 ( $T_g$ ) から損失弾性率 ( $G''$ ) が  $G''=1 \times 10^4$  Pa になる温度の間に、該結着樹脂の  $\tan \delta$  の極小が存在し、その  $\tan \delta$  の極小値が 1.2 未満であり、その  $\tan \delta$  の極小における温度での貯蔵弾性率 ( $G'$ ) が  $G'=5 \times 10^5$  Pa 以上であり、且つ、 $G''=1 \times 10^4$  Pa になる温度での  $\tan \delta$  の値が 3.0 以上である樹脂を用いることを特徴とする電子写真用トナー。

【請求項 2】 前記結着樹脂が、分子内に架橋構造を有しない線状ポリエステル樹脂であることを特徴とする請求項 1 に記載の電子写真用トナー。

【請求項 3】 前記結着樹脂が、エステル交換法により重合して得られるポリエステル樹脂を含む線状ポリエステル樹脂であることを特徴とする請求項 2 に記載の電子写真用トナー。

【請求項 4】 前記結着樹脂が、テレフタル酸、イソフタル酸、シクロヘキサジカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸、及びビフェニルジカルボン酸から選択されるジカルボン酸成分と、エチレングリコール、プロピレングリコール、シクロヘキサジメタノール、及びビスフェノール A のエチレンオキシド付加物から選択されるジオール成分とを主体とする線状ポリエステル樹脂であることを特徴とする請求項 2 または 3 に記載の電子写真用トナー。

【請求項 5】 前記結着樹脂として、少なくとも 2 種類の樹脂 (A、B) を含み、  
少なくとも 1 種の樹脂 (A) が、 $T_g$  が  $45 \sim 65^\circ\text{C}$  にあり、 $T_g$  から  $G''=1 \times 10^4$  Pa になる温度のあいだに、該樹脂の  $\tan \delta$  の極小が存在し、その  $\tan \delta$  の極小値が 1.0 未満であり、 $G''=1 \times 10^4$  Pa になる温度での  $\tan \delta$  の値が 1.0 以上であり、  
併用される樹脂 (B) の  $T_g$  が樹脂 (A) の  $T_g + 5^\circ\text{C} \sim T_g + 15^\circ\text{C}$  の範囲にあり、 $T_g$  から  $G''=1 \times 10^4$  Pa になる温度のあいだに、該樹脂の  $\tan \delta$  の極小が存在するものであることを特徴とする請求項 1 に記載の電子写真用トナー。

【請求項 6】 結着樹脂及び着色剤を含む電子写真用トナーであって、  
該結着樹脂にポリエステル樹脂とビニル系樹脂とを含み、

該ポリエステル樹脂が、ガラス転移温度 ( $T_g$ ) から損失弾性率 ( $G''$ ) が  $G''=1 \times 10^4$  Pa になる温度の間に、該結着樹脂の  $\tan \delta$  の極小が存在し、その  $\tan \delta$  の極小値が 1.2 未満であり、その  $\tan \delta$  の極小における温度での貯蔵弾性率 ( $G'$ ) が  $G'=5 \times 10^5$  Pa 以上であり、且つ、 $G''=1 \times 10^4$  Pa になる温度での  $\tan \delta$  の値が 3.0 以上の樹脂であり、該樹脂の全結着樹脂重量に対する含

有量が 70 重量%以上であり、

かつ、前記ビニル系樹脂が、重量平均分子量 ( $M_w$ ) が 10000 以下の樹脂であり、該樹脂の全結着樹脂重量に対する含有量が 20 重量%以下であることを特徴とする電子写真用トナー。

【請求項 7】 前記ポリエステル樹脂が、分子内に架橋構造を有しない線状ポリエステル樹脂であることを特徴とする請求項 6 に記載の電子写真用トナー。

【請求項 8】 前記ポリエステル樹脂として、少なくとも 2 種類の樹脂 (C、D) を含み、  
少なくとも 1 種の樹脂 (C) が、 $T_g$  が  $45 \sim 65^\circ\text{C}$  にあり、 $T_g$  から  $G''=1 \times 10^4$  Pa になる温度のあいだに、該樹脂の  $\tan \delta$  の極小が存在し、その  $\tan \delta$  の極小値が 1.0 未満であり、 $G''=1 \times 10^4$  Pa になる温度での  $\tan \delta$  の値が 1.0 以上であり、併用される樹脂 (D) の  $T_g$  が樹脂 (C) の  $T_g + 5^\circ\text{C} \sim T_g + 15^\circ\text{C}$  の範囲にあり、 $T_g$  から  $G''=1 \times 10^4$  Pa になる温度のあいだに、該樹脂の  $\tan \delta$  の極小が存在するものであることを特徴とする請求項 6 に記載の電子写真用トナー。

【請求項 9】 前記電子写真用トナーが、湿式トナー製造法を用いて作製されることを特徴とする請求項 1 乃至 8 のいずれか 1 項に記載の電子写真用トナー。

【請求項 10】 さらに離型剤を含有することを特徴とする請求項 1 乃至 9 のいずれか 1 項に記載の電子写真用トナー。

【請求項 11】 請求項 1 乃至 10 のいずれか 1 項に記載の電子写真用トナーと、キャリアとを含有することを特徴とする電子写真用現像剤。

【請求項 12】 前記キャリアが樹脂被覆キャリアである請求項 11 に記載の電子写真用現像剤。

【請求項 13】 請求項 1 乃至 10 のいずれか 1 項に記載の電子写真用トナーを用いることを特徴とする非磁性一成分電子写真用現像剤。

【請求項 14】 潜像担体上に潜像を形成する工程、前記潜像を電子写真用現像剤を用いて現像する工程、現像されたトナー像を被転写体上に転写する工程、及び被転写体上のトナー像を加熱圧着する定着工程を含む画像形成方法において、

前記電子写真用現像剤が請求項 11 乃至 13 のいずれか 1 項に記載の電子写真用現像剤であることを特徴とする画像形成方法。

【請求項 15】 前記被転写体が、 $100^\circ\text{C}$  以上の耐熱性を有する支持体の少なくとも片面に、熱可塑性樹脂よりなる受像層を備えてなり、

該熱可塑性樹脂は、ガラス転移温度 ( $T_g$ ) から損失弾性率 ( $G''$ ) が  $G''=1 \times 10^4$  Pa になる温度の間に、該結着樹脂の  $\tan \delta$  の極小が存在し、その  $\tan \delta$  の極小値が 1.2 未満であり、その  $\tan \delta$  の極小における温度での貯蔵弾性率 ( $G'$ ) が  $G'=5 \times 10^5$  Pa 以上であり、且つ、 $G''=1 \times 10^4$  Pa になる温度での  $\tan \delta$  の値が 1.0

以上の樹脂であることを特徴とする請求項14に記載の画像形成方法。

【請求項16】 前記熱可塑性樹脂が、分子内に架橋構造を有しない線状ポリエステル樹脂であることを特徴とする請求項14又は15に記載の画像形成方法

【請求項17】 前記熱可塑性樹脂が、少なくとも2種類の樹脂(E、F)を含み、  
少なくとも1種の樹脂(E)が、 $T_g$ が $45\sim 65^\circ\text{C}$ にあり、 $T_g$ から $G''=1\times 10^4$  Paになる温度のあいだに、該樹脂の $\tan\delta$ の極小が存在し、その $\tan\delta$ の極小値が1.0未満であり、 $G''=1\times 10^4$  Paになる温度での $\tan\delta$ の値が1.0以上であり、

併用される樹脂(F)の $T_g$ が樹脂(E)の $T_g+5^\circ\text{C}\sim T_g+15^\circ\text{C}$ の範囲にあり、 $T_g$ から $G''=1\times 10^4$  Paになる温度のあいだに、該樹脂の $\tan\delta$ の極小が存在するものであることを特徴とする請求項14乃至16のいずれか1項に記載の画像形成方法。

【請求項18】 前記受像層が離型剤を含有することを特徴とする請求項14乃至17のいずれか1項に記載の画像形成方法。

【請求項19】 前記定着工程が、定着部材表面にフッ素樹脂を含む接触型の熱定着装置を用いて行われることを特徴とする請求項14乃至18のいずれか1項に記載の画像形成方法。

【請求項20】 前記定着工程が、定着部材表面にオイルを塗布しない、または、 $8.0\times 10^{-4}\text{mg}/\text{cm}^2$ 以下のオイル塗布量で、熱定着装置を用いて行われることを特徴とする請求項14乃至19のいずれか1項に記載の画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、複写機、プリンター、ファクシミリ等の電子写真プロセスを利用した機器、特にカラー複写機に使用される電子写真用トナー(以下、単に「トナー」と称することがある)、電子写真用トナーの製造方法、電子写真用現像剤(以下、単に「現像剤」と称することがある)及び画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】電子写真プロセスは、光導電性物質を利用した感光体上に種々の手段により電気的に潜像を形成し、この潜像をトナーを用いて現像し、感光体上のトナー潜像を中間転写体を介して又は介さずに、紙等の被転写体にトナー画像を転写した後、この転写画像を紙などの被転写体に定着する、という複数の工程を経て、定着画像が形成される。近年、情報化社会における機器の発達や通信網の充実により、電子写真プロセスは複写機のみならず、プリンターにも広く利用されるようになり、利用する装置の小型化、軽量化そして高速化、高信頼性がますます厳しく要求されてきている。

【0003】特にカラー電子写真の場合、形成される画像が高画質で高発色であることが要求される。高画質で高発色の画像を得るためには、透光性、光沢等の観点から、トナーが十分に融解し定着後における画像の表面が平滑でなくてはならない。このため、電子写真プロセスにおける定着工程が特に重要となる。

【0004】定着方法として汎用されている接触型定着方法としては、定着時に熱及び圧力を使用する方法(以下「加熱圧着方法」という)が一般的である。この加熱圧着方法の場合、定着部材の表面と被転写体上のトナー像とが加圧下で接触するため、熱効率が極めて良好であり迅速に定着を行うことができ、特に高速電子写真複写機において非常に有効である。

【0005】ところが、前記加熱圧着方法の場合、定着部材の表面とトナー画像とが加熱熔融状態で加圧接触するため、トナー像の一部が前記定着部材の表面に付着したまま転移してしまうオフセットや巻き付き現象が発生する虞があり、特に、カラートナー定着では、複数色のトナーを熔融混色する必要性から、白黒トナー定着と比較して、トナーに十分な熱と圧力とを加え、より流動させねばならず、熔融状態の、しかも複数色重ねる分厚いトナー層をオフセットや巻き付き現象なく離型することが必要であるので、カラートナー定着での離型は白黒トナー定着での離型よりも困難であった。

【0006】定着部材の表面にトナーを付着させないための簡便な方法として、定着部材表面にオフセット防止用液体としてシリコンオイル等を被覆することが行われている。しかし、オイル等を使用した場合には、定着後の被転写体及び画像へのオイルの付着が問題となり、さらに定着装置にオイル等を貯蔵するためのタンクが必要であり装置の小型化が困難で、オイルの補充も煩雑であり低コスト化を制約する等の問題があった。

【0007】従来、カラー定着での一般的な被転写体への前記オイル等の塗布量は、ほぼ $8.0\times 10^{-2}\text{mg}/\text{cm}^2$ と多量であり、これに対して、白黒プリンターのオイル塗布量は、全く用いないか、用いてもカラー定着のオイル塗布量の100分の1である $8.0\times 10^{-4}\text{mg}/\text{cm}^2$ 以下であって、前記のような欠点は実用上ほとんど問題となっておらず、カラー定着においても、白黒同様のオイル塗布量で定着可能とすることが熱望されており、このため、トナーの離型性を、定着装置によらず、トナー用樹脂やワックス等の改良により向上させる種々の方法が提案されている。

【0008】例えば、特開昭56-158340号公報等には、低分子量成分と高分子量成分を含む、分子量分布を広くした樹脂とワックスの効果によって優れたオイルレス定着適性を発揮する白黒トナーが開示されている。これらの白黒トナー用樹脂は、低分子量成分により薄められた高分子量成分のからみあいによるゴム弾性により、定着器界面にあるトナー層にかかる剥離力に耐えられるよう

に、すなわちオフセットを防止するようになっている。

【0009】しかしながら、この技術をカラー画像の定着に、展開するには、いくつかの問題点が存在する。即ち、(1) 結着樹脂として高分子量成分のからみあいによるゴム弾性を有するものを用いることで、定着画像の光沢度が低くなり、カラー画像の発色性が低下する、(2) 結着樹脂が弾性的であっても、分子内に低分子量成分を含むため樹脂自体は柔らかく変形しやすいことから、トナー層がカラー画像のように3～4層に厚くなると、剥離変形時に定着器に巻き付きやすくなり、剥離性が低下する、(3) トナー層が多層であるカラー画像の場合は、ワックスが異なる色相のトナー層間にもしみ出すので、トナー層間における剥離、すなわちオフセットが発生しやすくなり、白黒画像の定着時ほどにはオフセット防止効果が得られにくい、などである。

【0010】カラートナーにおいても、高分子量成分を含有せしめた定着手段や、ワックスを用いた定着手段が種々提案されているが、前記のような問題を克服するのは困難であり、若干の離型性の改善は見られても、白黒トナー定着同様のオイル塗布量で、実用上問題のないレベルの改良は未だなされていない。

【0011】特許公報第2595239号には、フッ素樹脂で構成された定着加熱部材を用いた定着装置用のトナーとして、粘弾性が $G'$  (動的貯蔵弾性率) が10000Paの時に $G''$  (動的損失弾性率) が17000～30000Paであることを特徴とするトナーが開示されている。これは、粘度に換算すれば100～1000Pa・s程度の十分にトナーが溶融した状態において、丁度、ほぼ粘性的挙動を示す従来の低分子量樹脂主体のカラートナーと高分子量成分によるゴム弾性を示す白黒トナーとの中間的な粘弾性特性を示すものである。ここには、この粘弾性条件を満たす樹脂として、分子量分布を広くしたポリエステル樹脂や、 $M_w/M_n$  が3以下と狭く、 $M_n$  が15000程度以上のスチレン-アクリル系樹脂が開示されている。従って、トナーの付着による被転写体の定着器への巻き付きが防止できれば、この粘弾性特性により、カラー発色をやや抑えながらも耐ホットオフセット性能が得られる。しかしながら、単に高分子量成分と低分子量成分とを併用して分子量分布を拡大した樹脂では、前述したように十分な離型性能が得られないため、巻き付き防止に多くのオイル塗布量が必要となる。また、スチレン-アクリル樹脂においては、分子量を上げても、樹脂組成に起因するゴム弾性の弾性率の低さにより、定着器に巻き付きやすくなり、十分な剥離性能が得られない。

【0012】また、ワックスの添加について検討するに、トナーにワックスを添加すると離型性は向上するが、一般的に、光透過性や帯電性、トナー粉体流動性等が悪化する傾向にあるという問題がある。特に、粉碎法で得たワックスが表面に露出したトナーにおいて、帯電性、トナー粉体流動性の悪化は顕著な傾向にある。特開

平5-61239号公報、同7-92736号公報、同7-159178号公報等には、懸濁重合法を用いワックスの表面露出を抑えたスチレン-アクリル樹脂を主体とした重合トナーが開示されている。これらは、ワックスによる表面性状の低下を防止しうるため、トナー粉体の流動性、離型性は改善される。しかしながら、スチレン-アクリル樹脂が主成分であるため、先に述べたように巻き付きが起こりやすい傾向にあり、多色のトナーが重なりトナー層が厚くなったカラー画像の時にそれが顕著にあらわれ、安定して離型することが難しいという問題があった。

【0013】また、一般的に、従来のカラー定着においては、定着ロールの離型性低下による寿命の短さも大きな問題点としてあげられる。

【0014】以上のように、現在、白黒複写機で達成されているトナーのオイルレス定着適性を、より高画質が求められるカラー複写機で達成することは、従来技術では困難であり、新たに離型性に優れ、高画質なカラー画像を得ることができるトナーが必要になっているのが現状である。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、前記従来における問題を解決し、カラートナーにも好適な電子写真用トナー及びそれを用いた画像形成方法を提供することにある。すなわち、本発明の第1の目的は、白黒トナー定着と同様のオイルレス定着適性を有し、離型剤を用いないか、極めて少量の塗布量で定着が可能であり、高画質・高発色であり、かつ、信頼性に優れた、電子写真用トナーを提供することにある。また、本発明の第2の目的は、この電子写真用トナーを用いた、定着性に優れ、高画質・高発色な電子写真用現像剤を提供することにある。さらに、本発明の第3の目的は、この現像剤を用いて、高画質・高発色で光沢にも優れた画像を形成しうる画像形成方法を提供することにある。

【0016】また、従来、トナーの製造方法としては、乾式製造方法の1つである混練粉碎方法が多用されている。混練粉碎方法は、熱可塑性樹脂に代表される結着樹脂中に顔料または染料の如き着色剤と、必要に応じて離型剤や帯電制御剤とを融解混練した後、粉碎し、さらに分級することによって所望の粒子径を有するトナーを製造する方法である。この方法は、結着樹脂中での着色剤及びその他の添加剤の分散性を高めることが出来ることや、結着樹脂の種類の制限がないという観点から非常に優れた方法であり、現在最も一般的に用いられている。

【0017】しかしながら、本発明の電子写真用トナーは混練粉碎法では粉碎しにくい傾向があった。このため、高画質化の要求に対応したトナーの微細化を行うために、トナーの粉碎効率が低下したり、所望の粒径まで微細化できないという問題が生ずる場合があった。

【0018】このような、粉碎時の問題を克服するため、混練後のトナー組成物を細い繊維状に成形した後粉

7  
 砕を行う方法（特開昭56-95246号公報）や、混練後のトナー組成物に無機微粒子を外添した後に粉碎を行う方法（特開昭56-142541号公報）等が提案されている。しかし、特開昭56-95246号公報記載の方法では、製造効率が低下する上に、粉碎機へのトナーの融着やトナー同士の融着を防ぐことができない。また、特開昭56-142541号公報記載の方法では、無機微粒子がトナー粒子表面に不均一にしかも強固に固着されるため、トナー粒子間の帯電にバラツキが生じてしまい、近年の高画質化の観点から要求されるトナー性能を得ることは難しい。

【0019】また、特開平2-127657号公報の本文中には、架橋成分を含有したポリエステル樹脂に数平均分子量が11000以下の他の樹脂を含有させることで、粉碎性を改善できるという記載がある。確かにこの方法では、粉碎性は改善されるが、結着樹脂自体の剥離性が不十分となり、また、ポリエステル中の架橋成分により高グロス・高発色を得ることができない。

【0020】また、特開平6-3856号公報には、ポリエステル樹脂中に重量平均分子量が50000から150000で、数平均分子量が2000から10000のステレン-アクリル共重合体を含有させ粉碎性を向上した白黒トナーが提案されている。この方法も粉碎性は改善されるが、主たる結着樹脂であるポリエステル樹脂の剥離性が低く、多色のトナーが重なり分厚くなった画像を剥離するには充分ではない。

【0021】以上のように、耐オフセット性に加えて、製造性をも高いレベルで満足できるトナーが所望されている。

【0022】従って、本発明の第4の目的は、上述のごとき問題を解決した電子写真用トナー及び画像形成方法を提供することにある。すなわち、本発明の第4の目的は、白黒トナー定着と同様のオイルレス定着適性を有し、離型剤を用いないか、極めて少量の塗布量で定着が可能であり、高画質・高発色であり、信頼性にも優れ、さらに、製造効率も高い、電子写真用トナーを提供することにある。

【0023】また、従来、プレゼンテーション用等のために、電子写真方式により透明なフィルム上に画像を形成し、トナー画像を有する透明フィルムをオーバーヘッドプロジェクター（以下「OHP」と略す）に供し、投影画像を得ることが広く行われている。しかし、ポリエチレンテレフタレート（以下「PET」と略す）等の基材上に単純にカラー画像を形成すると、投影画像、特に、中間調画像においてカラー発色性が十分に得られず濁った画像になることがある。これは、定着の際に、トナー定着部分が半楕円形状に盛り上がり、基材側から入射してきた光がトナー層から出る時にトナー表面で散乱されるために起こるものである。この現象は、隣接したトナー同士が融着しないようなトナー濃度の領域、特に中間調領域において顕著に現れ、投影画像を濁らせてし

まう。本発明の電子写真用トナーを用いて画像形成を行った場合にも、形成する画像によっては、投影画像での発色性が不十分となる場合があった。

【0024】そこで、光透過性を向上させるために、特開昭63-92964号公報に、耐熱性を有する基材上に透明樹脂層を設けて、その上にトナー像を形成する方法が提案されている。この方法は発色性の改善効果が大きく、これに類似した方法が特開昭63-92965号公報、特開平02-263642号公報、特開平03-198063号公報、特開平04-125567号公報、特開平04-212168号公報等に多数開示されている。しかし、これらいずれの方法も、従来型のシャープメルト性を有するカラートナーとの組み合わせにおいて効果を発揮するものであるため、定着器へのオイル等の離型剤の塗布が無い場合もしくは塗布量が少ない場合には、耐オフセット性が充分ではなかった。

【0025】また、特開平05-104868号公報には、基材上に融点が90℃～170℃のワックスを含有した透明熱可塑性樹脂層を設け、耐オフセット性を向上させた被転写フィルムが提案されている。しかし、従来型のシャープメルト性を有するカラートナーに用いられている樹脂で受像層を形成した場合にはワックスを多量に含有しなくてはならず、光透過性が損なわれてしまう。また、ステレン-アクリル樹脂を受像層に用いているため、離型性が不十分であり、離型性を持たせるために分子量を上げると発色性が損なわれてしまう。

【0026】また、特開平09-160278号公報には、受像層にTgが70℃以下の熱可塑性樹脂と離型剤とを含み、かつ、ポリテトラフルオロエチレン樹脂テープと受像層との150℃での180度剥離強さを0.1N/25mm以下とすることで、剥離性を向上させる方法が開示されている。しかし、実際の定着時の加熱時間は極めて短いのに対し、剥離試験においては、樹脂テープと受像層とを接着させる際に時間がかかるため、その間に受像層中の離型剤がテープとの界面に染み出してしまい、実際の定着時に染み出してくる離型剤の量とまったく異なってしまう。このため、受像層の剥離強さが小さくても耐オフセット性が十分でない場合が多い。

【0027】また、特開平09-218527号公報には、受像層中に融点が40℃～120℃の離型剤を含有することで耐オフセット性を改善した被転写フィルムが開示されている。しかし、受像層の剥離性を離型剤によって得ている場合には、複数色のトナーが重なった画像を定着する際に、トナーの厚みと受像層の厚みとが加わって、剥離時にトナーに加わる歪みと応力の損失が大きくなり、耐オフセット性が不十分となってしまう。

【0028】また、特開平04-359258号公報には、基材上に光透過性のゴム系樹脂、特に、ステレン-ブタジエン系ブロックエラストマーからなる受像層を設ける方法が、特開平08-305066号公報には、受像層にステレン-ブタジエンブロック共重合体を含有して、受像層の粘弾

性範囲が特定の値にあることにより耐オフセット性を改善する方法が開示されている。しかし、結晶性の重合体を用いると、温度変化により重合体の体積変化が起こるため、トナーが受像層から剥がれ易くなるという問題や、製造時の乾燥工程等で加熱されると結晶化し、樹脂層が白濁化しやすく、製造条件の制御が難しいという問題点を有している。架橋度の高い樹脂を用いた場合には、トナーが受像層中に埋め込まれる量が減少し、投影画像の中間調の発色性が不十分になる。

【0029】また、特開平09-22136号公報には、受像層が、2,6-ナフタレンジカルボン酸とテレフタル酸から選ばれるカルボン酸単位と、スルホベンゼンジカルボン酸とを酸成分とし、エチレングリコール、トリエチレングリコール、ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物をアルコール成分としたポリエステルで形成されることで、発色性と耐オフセット性とを向上させる方法が開示されている。しかし、受像層の樹脂の分子量が小さいために、オイルの塗布量を減らした場合には、耐オフセット性は十分とはいえない。

【0030】また、特開平09-311497号公報には、受像層を形成する樹脂が、GPCで測定される分子量分布に少なくとも2つのピーク又は肩を有することで、耐オフセット性と発色性とを両立させる方法が開示されている。このような樹脂は高分子成分と低分子成分とからなるものであるが、前述したように、分子内の低分子量成分の存在のために、オイルの塗布量を減らした場合には、定着ロールへの巻き付きが発生してしまう。

【0031】以上のように、トナー自身の特性を犠牲にすることなく、オイルレス定着においても、耐オフセット性を維持し、発色性に優れた光透過画像を形成する方法が求められている。

【0032】従って、本発明の第5の目的は、本発明の電子写真用トナーを用い、さらに、光透過画像の形成にも適した、画像形成方法を提供することにある。

#### 【0033】

【課題を解決するための手段】本発明の発明者等は、トナーの離型性について、ワックスやオイルによるトナーと定着器界面での離型効果にとらわれず、トナー層全体の剥離変型時の粘弾性による離型効果に注目し鋭意検討した結果、従来検討されてきた、高分子量成分の存在が反映される範囲でもある $1 \times 10^4$  Pa程度のやわらかい弾性率範囲での粘弾性特性ではなく、 $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^6$  Paのより高い弾性率での粘弾性特性を規定することにより離型性を制御できることを見出し、本発明に至った。

【0034】即ち、本発明の電子写真用トナーは、結着樹脂及び着色剤を含む電子写真用トナーであって、前記結着樹脂として、ガラス転移温度(Tg)から損失弾性率( $G''$ )が $G''=1 \times 10^4$  Paになる温度の間に、該結着樹脂の $\tan \delta$ の極小が存在し、その $\tan \delta$ の極小値が1.2未満であり、その $\tan \delta$ の極小における温度での貯

蔵弾性率( $G'$ )が $G'=5 \times 10^5$  Pa以上であり、且つ、 $G''=1 \times 10^4$  Paになる温度での $\tan \delta$ の値が3以上である樹脂を用いることを特徴とする。

【0035】本発明のトナーは、結着樹脂として、好ましくは、分子内に架橋構造を有しない線状ポリエステル樹脂を用いることを特徴とする電子写真用トナーである。

【0036】結着樹脂は、前記粘弾性特性の物性値の規定を満たすものであれば、1種のみを用いても、2種以上を併用してもよいが、2種以上併用した場合には、混合物としての物性値が先の範囲にあることが必要である。好ましい樹脂の組み合わせとしては、2種類の樹脂(A、B)のうち、少なくとも1種の樹脂(A)が、Tgが45～65℃にあり、Tgから $G''=1 \times 10^4$  Paになる温度のあいだに、該樹脂の $\tan \delta$ の極小が存在し、その $\tan \delta$ の極小値が1.0未満であり、 $G''=1 \times 10^4$  Paになる温度での $\tan \delta$ の値が1.0以上であり、併用される樹脂(B)のTgが樹脂(A)の(Tg+5)℃～(Tg+15)℃の、より高温の範囲にあり、Tgから $G''=1 \times 10^4$  Paになる温度のあいだに、該樹脂の $\tan \delta$ の極小が存在するものであるものが挙げられる。3種以上を組み合わせる場合にも、少なくとも1種の樹脂は、前記した樹脂(A)の物性値を有することが必要であり、併用される樹脂は樹脂(A)或いは樹脂(B)のいずれの物性を有していてもよいが、この場合でも、結着樹脂全体が、請求項1に記載の粘弾性特性の物性値を満たすことを要する。

【0037】また、発明者等は、主たる結着樹脂の両粘弾性特性を制御することで、製造効率向上のために、他の樹脂を少量含有させても剥離性と発色性を損なわないことを見出し本発明に至った。即ち、本発明の電子写真用トナーは、結着樹脂及び着色剤を含む電子写真用トナーであって、結着樹脂にポリエステル樹脂とビニル系樹脂とを含み、ポリエステル樹脂が、ガラス転移温度(Tg)から損失弾性率( $G''$ )が $G''=1 \times 10^4$  Paになる温度の間に、該結着樹脂の $\tan \delta$ の極小が存在し、その $\tan \delta$ の極小値が1.2未満であり、その $\tan \delta$ の極小における温度での貯蔵弾性率( $G'$ )が $G'=5 \times 10^5$  Pa以上であり、且つ、 $G''=1 \times 10^4$  Paになる温度での $\tan \delta$ の値が3.0以上の樹脂であり、該樹脂の全結着樹脂重量に対する含有量が70重量%以上であり、かつ、前記ビニル系樹脂が、重量平均分子量(Mw)が10000以下の樹脂であり、該樹脂の全結着樹脂重量に対する含有量が20重量%以下であることを特徴とする。

【0038】ポリエステル樹脂は、前記粘弾性特性の物性値の規定を満たすものであれば、1種のみを用いても、2種以上を併用してもよいが、2種以上併用した場合には、混合物としての物性値が先の範囲にあることが必要である。好ましい樹脂の組み合わせとしては、少なくとも1種の樹脂(C)が、Tgが45～65℃にあり、Tgか

ら $G''=1 \times 10^4$  Paになる温度のあいだに、該樹脂の $\tan \delta$ の極小が存在し、その $\tan \delta$ の極小値が1.0未満であり、 $G''=1 \times 10^4$  Paになる温度での $\tan \delta$ の値が1.0以上であり、併用される樹脂(D)の $T_g$ が樹脂(C)の $T_g + 5^\circ\text{C} \sim T_g + 15^\circ\text{C}$ の範囲にあり、 $T_g$ から $G''=1 \times 10^4$  Paになる温度のあいだに、該樹脂の $\tan \delta$ の極小が存在するものであることが望ましい。

【0039】本発明の電子写真用トナーは、湿式トナー製造法を用いて作製されることが好ましく、さらに離型剤を含有することが好ましい。

【0040】本発明の電子写真用トナーは、キャリアと組み合わせた2成分系電子写真用現像剤として、或いは、非磁性一成分現像剤として好適に使用することができる。2成分現像剤として用いる場合、キャリアとしては樹脂被覆キャリアであることが好ましい。

【0041】本発明の画像形成方法は、潜像担体上に潜像を形成する工程、前記潜像を電子写真用現像剤を用いて現像する工程、現像されたトナー像を転写体上に転写する工程、及び転写体上のトナー像を加熱圧着する定着工程を含む画像形成方法において、電子写真用現像剤として、前記の本発明の電子写真用現像剤を用いることを特徴とする。

【0042】本発明等は、樹脂の離型メカニズムについて、定着プロセスにおける挙動をふまえて検討した結果、トナー及び被転写フィルムの受像層が特定の粘弾性範囲を有することで、耐オフセット性と発色性を両立できることを見出し、本発明に至った。即ち、本発明の画像形成方法は、潜像担体上に潜像を形成する工程、前記潜像を電子写真用現像剤を用いて現像する工程、現像されたトナー像を転写体上に転写する工程、及び転写体上のトナー像を加熱圧着する定着工程を含む画像形成方法において、電子写真用現像剤として、本発明の電子写真用現像剤を用い、被転写体として、 $100^\circ\text{C}$ 以上の耐熱性を有する支持体の少なくとも片面に、熱可塑性樹脂よりなる受像層を備えてなり、その熱可塑性樹脂が、ガラス転移温度( $T_g$ )から損失弾性率( $G''$ )が $G''=1 \times 10^4$  Paになる温度の間に、該結着樹脂の $\tan \delta$ の極小が存在し、その $\tan \delta$ の極小値が1.2未満であり、その $\tan \delta$ の極小における温度での貯蔵弾性率( $G'$ )が $G'=5 \times 10^5$  Pa以上であり、且つ、 $G''=1 \times 10^4$  Paになる温度での $\tan \delta$ の値が1.0以上の樹脂であることを特徴とする。熱可塑性樹脂は、また、分子内に架橋構造を有しない線状ポリエステル樹脂であることが好ましい。

【0043】熱可塑性樹脂は、前記粘弾性特性の物性値の規定を満たすものであれば、1種のみを用いても、2種以上を併用してもよいが、2種以上併用した場合には、混合物としての物性値が先の範囲にあることが必要である。好ましい樹脂の組み合わせとしては、2種類の樹脂(E、F)のうち、少なくとも1種の樹脂(E)が、 $T_g$ が $45 \sim 65^\circ\text{C}$ にあり、 $T_g$ から $G''=1 \times 10^4$  Paになる温

度のあいだに、該樹脂の $\tan \delta$ の極小が存在し、その $\tan \delta$ の極小値が1.0未満であり、 $G''=1 \times 10^4$  Paになる温度での $\tan \delta$ の値が1.0以上であり、併用される樹脂(F)の $T_g$ が樹脂(E)の $T_g + 5^\circ\text{C} \sim T_g + 15^\circ\text{C}$ の範囲にあり、 $T_g$ から $G''=1 \times 10^4$  Paになる温度のあいだに、該樹脂の $\tan \delta$ の極小が存在するものが挙げられる。

【0044】また、受像層には、離型剤を含有することが好ましい。

10 【0045】本発明の画像形成方法の定着工程は、定着部材表面にフッ素樹脂を含む接触型の熱定着装置を用いて行われることが好ましく、定着部材表面にオイルを塗布しない、または、 $8.0 \times 10^{-4} \text{mg/cm}^2$ 以下のオイル塗布量で、熱定着装置を用いて行われることがより好ましい。

【0046】なお、本発明においては、以下、定着器へのオイル塗布量が $8.0 \times 10^{-4} \text{mg/cm}^2$ 以下の場合を白黒トナー定着同様のオイル塗布量、あるいは、白黒トナー定着同様の離型剤塗布量と称する。

20 【0047】

【発明の実施の形態】本発明において結着樹脂の物性として規定される粘弾性特性値の説明図を図1に示す。 $G'$ は貯蔵弾性率(図1中、破線のグラフで表す)、 $G''$ は損失弾性率(図1中、一点鎖線のグラフで表す)を表し、 $\tan \delta$ ( $\tan \Delta$ :損失正接、図1中、実線のグラフで表す)は $\tan \delta = G''/G'$ である。これらの値は、動的粘弾性測定から得られるものである。簡単に言えば、変形時、歪みに対して発生する応力の関係における弾性率の弾性応答成分が $G'$ であって、この時の変形仕事に対するエネルギーは貯蔵される。前記弾性率の粘性応答成分が $G''$ であって、この時の変形仕事に対するエネルギーは熱となって損失される。 $\tan \delta (=G''/G')$ はそれらの比で、変形仕事に対するエネルギーの損失、貯蔵の程度の尺度となる。

30

【0048】本発明の結着樹脂は、 $T_g$ から $G''=1 \times 10^4$  Paになる温度の間に $\tan \delta$ の極小が存在し、その $\tan \delta$ の極小値が1.2未満であり、かつ、その $\tan \delta$ の極小温度での $G'$ が $5 \times 10^5$  Pa以上であり、 $G''=1 \times 10^4$  Paになる温度での $\tan \delta$ の値が3.0以上である粘弾性特性をもつ。この粘弾性特性は、言い換えれば、定着工程の中期において、ニップ間で結着樹脂が熔融状態にある場合には、高い粘性特性を発現するとともに、最終段階における剥離時には、結着樹脂が高弾性率であり、且つ、粘性特性よりも弾性特性が勝るかあるいは同程度となるような特性を表すものである。

40

【0049】本発明における粘弾性特性値は、回転平板型レオメータ(レオメトリックス社製:RDA2、RH10Sシステム ver.4.3)を用いて直径8mmのパラレルプレートを用いて、周波数1rad/sec、20%以下の歪みをかけ、約

50



3 g で昇温測定を行い、測定された値である。

【0050】前記粘弾性特性を満たすことにより、白黒同様のオイル塗布量での定着でもトナーの離型が良好となり、鮮明なカラー発色性が得られる。この理由について、以下に説明する。

【0051】通常、熱ロール定着のニップ時間は通常20～100msecであり、これと対応する動的粘弾性測定の測定周波数はおよそ10～100rad/secとされている。剥離変形は瞬間的に起きるものであるから、剥離変形に対応する測定周波数はニップ時間に対応する測定周波数の1桁あるいは2桁高い周波数になるであろう。トナーの定着は、1000Pa.s程度の粘度で行われていることが知られていることから、剥離変形に対応する弾性率は、 $1 \times 10^5$  Pa程度となる。従って、剥離変形には、ガラス状態から  $1 \times 10^4$  Paになる間の弾性率での粘弾性特性が効いてくると推定される。

【0052】前記剥離変形に関わる粘弾性特性において、前記  $\tan \delta$  の極小を1.2未満とすることにより、ポリマー鎖が変形を受けた時に、貯蔵弾性率  $G'$  が損失弾性率  $G''$  より大きいかあるいは同程度の値を示す状態になって、即ち、ゴムのように弾性的でエネルギー損失が少ない状態となって、ポリマーの分子サイズから見れば十分に厚さを持ったトナー層中のポリマー鎖からポリマー鎖へと、そしてトナーと定着器の界面に存在するポリマー鎖にまでもポリマー分子間のズレなく力を伝達できる状態が得られ、かつ同時にその時の  $G'$  を  $5 \times 10^5$  Pa以上とすることにより、そのゴム状態が弾性率の高いゴムとなるために巻き付き変形を防止でき、トナーの離型が良好となると考えられる。

【0053】上記2点の粘弾性特性を同時に満たすことが、本発明における効果的な離型性を得るための必要条件となる。 $\tan \delta$  の極小が1.2以上であっても、あるいは、この  $\tan \delta$  の極小温度での  $G'$  が  $5 \times 10^5$  Pa未満であっても、いずれの場合も巻き付きを起こしてしまい、十分な離型性が得られない。離型性を得るにあたり、より好ましくは、その  $\tan \delta$  の極小における温度での  $G'$  が  $6 \times 10^5$  Pa以上であり、好ましくは  $G'$  が  $7 \times 10^5$  Pa以上であり、また、より好ましくは、 $\tan \delta$  の極小が1.0以下であり、さらに好ましくは、0.9以下である。

【0054】更に、本発明の結着樹脂は、 $G''=1 \times 10^4$  Paになる温度での  $\tan \delta$  の値が3.0以上である粘弾性特性をもつことが必要である。これは、未定着トナー像が定着器通過時間内にトナーが十分に流動状態となり、トナー像が高光沢で高発色になるために必要な条件であり、この条件を満たすことにより、得られたトナー画像はOHPの投影画像としても鮮明なカラー画像となる。この  $\tan \delta$  の値が3未満であると定着画像がマットになり、発色が不十分となり、また、OHP投影画像もカラー発色が不十分となる。

【0055】本発明の結着樹脂のガラス転移温度 ( $T_g$ ) は、45℃～100℃の範囲にあることが好ましく、50～75℃の範囲にあることがより好ましく、55～70℃の範囲にあることが更に好ましい。 $T_g$  が45℃より低いと、トナーが熱でブロッキングしやすく、 $T_g$  が100℃より高いと定着温度が高くなりすぎてしまう。

【0056】樹脂のガラス転移温度 ( $T_g$ ) は、定法により、例えば、示差走査熱量計 (マックサイエンス社製:DSC3110、熱分析システム001:以下「DSC」と略記する) を用いて、昇温速度5℃/分の条件で測定することができ、得られたチャートの  $T_g$  に相当する吸熱点の低温側の肩の温度を  $T_g$  とすることができる。本発明における  $T_g$  は、以上のようにして測定したものである。

【0057】また、本発明の結着樹脂の  $G''=1 \times 10^4$  Paになる温度は、150℃以下であることが望ましい。150℃より高いと定着温度が高くなりすぎてしまう。

【0058】次に本発明のトナーに好適な粘弾性特性を満たす結着樹脂について具体的に説明する。

【0059】本発明に用いられる結着樹脂としては、ポリアミド樹脂、ポリカーボネイト樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリエステル樹脂が、 $\tan \delta$  の極小における温度度における貯蔵弾性率  $G'$  が大きいという観点から好ましく挙げられる。中でも、熔融温度域やガラス転移温度、帯電性の制御のしやすさの観点も加えると、好ましく用いられる本発明の結着樹脂組成は、ポリエステル樹脂を主体とするものである。

【0060】具体例を挙げて説明すると、例えば、従来広く用いられているスチレン-アクリル系樹脂であって、分子量分布が狭く ( $M_w/M_n=3$ )、高分子量 ( $M_w=10$  万) である樹脂の場合、 $\tan \delta$  の極小における温度での粘弾性特性は  $G'=1.1 \times 10^5$  Pa、 $\tan \delta=0.9$  である。また、同じスチレン-アクリル系樹脂組成であっても、従来の白黒トナーに汎用されている、低分子量成分と高分子量成分とを含み ( $M_w/M_n=50$ )、より高分子量 ( $M_w=20$  万) である樹脂の場合は、 $\tan \delta$  の極小における温度での粘弾性特性は  $G'=1 \times 10^4$  Pa、 $\tan \delta=0.67$  である。すなわち、単に高分子量成分を含有させること、或いは、平均分子量を上げることは、 $\tan \delta$  の極小は小さくできても、 $\tan \delta$  の極小における温度での  $G'$  が本発明の範囲を満たせないことがわかる。この傾向は、粘着性が良好なスチレン系樹脂一般に見られ、いずれも本発明のトナーに適用させる結着樹脂には向かない。

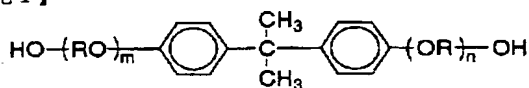
【0061】本発明にかかる粘弾性特性を満たすには、ポリエステル樹脂の中でも、線状ポリエステル樹脂が好ましく用いられる。

【0062】以下、好ましいポリエステル組成と分子量について詳述する。本発明のトナーにおける結着樹脂として好適な、前記粘弾性特性を満たすポリエステルの組成としては、少なくとも  $\tan \delta$  の極小における温度で

の貯蔵弾性率 ( $G'$ ) が大きくなる傾向のものが好適であり、その観点から、ジカルボン酸成分としては、具体的には、テレフタル酸、イソフタル酸、シクロヘキサンジカルボン酸、ナフタレン-2,6-ジカルボン酸、ナフタレン-2,7-ジカルボン酸等のナフタレンジカルボン酸、ビフェニルジカルボン酸が好ましく、また、ジオール成分としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサンジメタノール、下記式で表されるビスフェノールAのエチレンオキシド付加物 (下記式中の化合物A)、ビスフェノールAのトリメチレンオキシド付加物 (下記式中の化合物B) のいずれか、または、これら複数を主体としたものが好ましい。

【0063】

【化1】



化合物A:  $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2$

化合物B:  $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$

化合物C:  $\text{R}=\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}$

【0064】(式中、 $m$ 及び $n$ はそれぞれ独立に2~7の整数を示す。)

例えば、ビスフェノールAのプロピレンオキシド付加物 (前記式中の化合物C) は、トナー用ポリエステル樹脂に従来よく用いられているジオール成分であるが、これを用いると前述の好ましいジオール類を用いた時に比較して、前記  $\tan \delta$  の極小における温度での  $G'$  が小さくなる。同様に、ジカルボン酸として、汎用のオルソフタル酸を用いても前記  $\tan \delta$  の極小における温度での  $G'$  が小さくなる。従って、本発明においてはこれらのジオールやジカルボン酸を主体として用いることは好ましくない。

【0065】また、トナーの結着樹脂として公知の、分子内に架橋構造を持った汎用のポリエステル樹脂は、線状のものに比べ  $\tan \delta$  の極小における温度での  $G'$  が低くなる傾向があり、本発明の結着樹脂には好ましくない。これは、架橋構造を持った分子鎖は鎖の広がり小さくなり、線状の分子鎖に比べ、変形の伝達効果が弱まるためと推定される。

【0066】従って、カルボン酸やジオール等として、3価以上の架橋構造をとるモノマーを主体とすることも好ましくない。しかしながら、本発明の粘弾性特性を満たす範囲においては、他の物性の改良のため、3価以上の多価カルボン酸や3価以上の多価アルコールを極微量 (2mol%未満程度) 用いても構わない。

【0067】本発明に好適な結着樹脂の粘弾性特性を得る分子量の目安としては、数平均分子量  $M_n$  が6000~1000

0、重量平均分子量  $M_w$  が15000~25000、 $z$  平均分子量  $M_z$  が30000~70000、 $M_w/M_n$  が3~5である。前記分子量及び分子量分布は、公知の方法で測定することができるが、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ (以下「GPC」と略記する) により測定するのが一般的である。GPC測定は、例えば、GPC装置としてTOYO SODA社製:HLC-802Aを用い、オープン温度40℃、カラム流量毎分1ml、サンプル注入量0.1mlの条件で行うことができ、サンプルの濃度は0.5%で、和光純薬製:GPC用THFを用いて行うことができる。また、検量線の作成は、例えば、TOYO SODA社製:標準ポリスチレン試料を用いて行うことができる。本発明における前記分子量及び分子量分布は、このようにして測定した。

【0068】本発明の粘弾性特性を満たす範囲であれば、前述の好ましいモノマーに加えて、以下に示すモノマーも併用することができる。

【0069】2価のカルボン酸としては、例えば、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレン-2,6-ジカルボン酸、ナフタレン-2,7-ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、マロン酸、メサコニン酸等の二塩基酸、及びこれらの無水物やこれらの低級アルキルエステル、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸等の脂肪族不飽和ジカルボン酸などが挙げられる。また、微量であれば併用しうる3価以上のカルボン酸としては、例えば、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸、1,2,5-ベンゼントリカルボン酸、1,2,4-ナフタレントリカルボン酸等、及びこれらの無水物やこれらの低級アルキルエステルなどが挙げられる。これらは1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0070】2価のアルコールとしては、例えば、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA、ビスフェノールAのエチレンオキシド又は(及び)プロピレンオキシド付加物、1,4-シクロヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコールなどが挙げられる。また、微量であれば併用しうる3価以上のアルコールとしては、例えば、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールなどが挙げられる。これらは1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0071】なお、必要に応じて、酸価や水酸基価の調製等の目的で、酢酸、安息香酸等の1価の酸や、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール等の1価のアルコールも使用することができる。

【0072】前記ポリエステル樹脂は、これらのモノマ

一成分の中から好適なものを選択して組合せ、例えば、重縮合（化学同人）、高分子実験学（重縮合と重付加：共立出版）やポリエステル樹脂ハンドブック（日刊工業新聞社編）等に記載の従来公知の方法を用いて合成することができ、具体的にはエステル交換法や直接重縮合法等を単独で、あるいは組み合わせて用いることができる。特に、本発明に好適な高重合度の線状ポリエステルを合成するためには、モノマーの純度を上げる、反応副生成物の除去のため真空度を上げる、反応温度を最適化する、反応触媒を最適化する、等の合成条件に留意する必要がある。また、低重合度のポリエステル樹脂を、ジイソシアネート含有化合物等を用いて高重合度化することもできる。これらの中でもエステル交換法により重合して得られたポリエステル樹脂を含む線状ポリエステル樹脂を用いることが好ましい。直接重縮合反応の場合、モノマーの純度の低下や、モノマーの仕込み量の最適値からの僅かなずれによって、高重合度のポリエステルを得ることが極端に難しくなるが、このエステル交換法によれば、均一な分子量を有する線状ポリエステル樹脂が簡易に得られるためである。

【0073】エステル交換法は、エステル交換反応温度と減圧（ほぼ真空状態）下で揮発性を有するモノマー、例えば、エチレングリコールやネオペンチルグリコール等の減圧下での沸点が250℃以下程度のモノマーを少なくとも1つ用いて、第一段階として、150℃から280℃程度の温度下で、酸成分とアルコール成分とのエステル化反応を行った後、第二段階として、180℃から380℃程度の温度と減圧下で揮発性モノマーを系外に除去しながらエステル交換を行わせ、重合度を上げていく合成法であり、揮発性モノマーを過剰に用いても第二段階において系外に排出させることができるため、酸とアルコールのモノマー比率のずれによる分子量低下がないことから、高重合度のポリエステルを容易に、かつ、狭い分子量分布で合成することが可能であり、特に線状ポリエステルの合成する場合には有効である。

【0074】この方法で合成されたポリエステル樹脂は末端に水酸基を有するものであり、結着樹脂としてトナーに用いる場合には、末端の一部もしくは全ての水酸基を無水トリメリット酸等で変性して、酸価を付与し、負帯電量を調整することも可能である。

【0075】さらに好ましい本発明の結着樹脂は、前記結着樹脂として少なくとも2種類の樹脂（A、B）を含み、少なくとも1種の樹脂（A）が、 $T_g$ が45℃～65℃にあり、 $T_g$ から $G''=1 \times 10^4$  Paになる温度のあいだに、該樹脂の $\tan \delta$ の極小が存在し、その $\tan \delta$ の極小値が1.0未満であり、 $G''=1 \times 10^4$  Paになる温度での $\tan \delta$ の値が1.0以上であり、併用される樹脂（B）の $T_g$ が樹脂（A）の $T_g+5^\circ\text{C} \sim T_g+15^\circ\text{C}$ の範囲にあり、 $T_g$ から $G''=1 \times 10^4$  Paになる温度のあいだに、該樹脂の $\tan \delta$ の極小が存在するものであり、結着樹脂全体として

は、前述の粘弾性特性を満たすブレンドの結着樹脂である。

【0076】このように2種以上の樹脂を併用することは、定着温度をより低温側に設定する観点と耐熱ブロッキング性が向上する観点とから好ましい。図2に示すように、本発明の粘弾性特性を満たす樹脂においては、剥離に必要とされるエネルギーの温度依存性は、 $T_g$ 付近にピークをもっており、温度の上昇とともに剥離に必要とされるエネルギーは減少し、剥離しやすくなる。同程度の分子量の結着樹脂で組成を変えて $T_g$ を変化させたときの剥離性に注目すると、高い $T_g$ の樹脂の方が低い $T_g$ の樹脂に比較して、剥離エネルギーの温度上昇に対する減少が高温側にシフトする（破線で示す）。従って、定着温度の設定も、高温側にシフトさせる必要が生じる。これに対し、樹脂組成を変えて、低 $T_g$ の高分子量成分となる樹脂と高 $T_g$ の低分子量成分となる樹脂とを組み合わせることで、定着温度を上げることなく本発明の効果を達成することができる。さらに、低分子量成分について考えると、樹脂中の低分子量成分は耐ブロッキング性に対して不利に作用するため、組成を変えて低分子量成分の $T_g$ を高くすることで耐ブロッキング性を向上させることもできる。

【0077】このため、一成分の樹脂で前記の粘弾性特性を満たす場合と比較して、配合組成の自由度が向上し、さらに、汎用樹脂を組み合わせることで設計すれば、低コストで、しかも定着温度がより低いトナーを容易に得ることができる。

【0078】前記結着樹脂のブレンドに用いる各々のポリエステル樹脂の組成と分子量は、前述のモノマー群より所望の $T_g$ と粘弾性を得るように選択すればよい。

【0079】このような粘弾性特性を有する本発明のトナーは結着樹脂自体の離型性が良好であり、特にトナー組成中にワックスを含有しなくても好適に使用できる。しかしながら、オフセット温度ラチチュードの拡大やノンビジュアルオフセットトナーのクリーニング性向上の目的で、微量のワックスを含有することは妨げない。また、適量のワックスの添加は、定着プロセスの効率化に有用である。

【0080】本発明のトナーに用い得るワックスとしては、例えば、低分子量ポリプロピレンや低分子量ポリエチレン等のパラフィンワックス、シリコーン樹脂、ロジン類、ライスワックス、カルナバワックスなどが挙げられるが、なかでも融点が、40℃～150℃のものが好ましく、より好ましくは70℃～110℃のものである。しかしながら、ワックスの含有量が多すぎると、カラー定着画像の表面や内部に存在するワックスがOHPの投影性を悪化させる；2成分現像剤に適用する場合、摩擦によりトナー中のワックスがキャリアに移行して現像剤の帯電性能が経時的に変化する；一成分現像剤として用いる時はトナーとブレードとの摺擦によりワックスが帯電付与

用のブレードに移行して現像剤の帯電性能が経時的に変化する；トナーの流動性が悪化するなど、カラー画質および信頼性を悪化させる虞があり、ワックスの含有量は、0.1～7%が好ましく、より好ましくは0.5～5%であり、さらに好ましくは0.5～4%である。

【0081】本発明のトナーに用いる着色剤には特に制限はなく、それ自体公知の着色剤を挙げることができる。着色剤としては、例えば、カーボンブラック、ランプブラック、アニリンブルー、ウルトラマリンブルー、カルコイルブルー、メチレンブルークロライド、銅フタロシアニン、キノリンイエロー、クロームイエロー、デュボンオイルレッド、オリエントオイルレッド、ローズベンガル、マラカイトグリーンオキサレート、ニグロシン染料、C.I.ピグメントレッド48:1、C.I.ピグメントレッド57:1、C.I.ピグメントレッド81:1、C.I.ピグメントレッド122、C.I.ピグメントイエロー97、C.I.ピグメントイエロー12、C.I.ピグメントイエロー17、C.I.ピグメントブルー15:1、C.I.ピグメントブルー15:3などが挙げられる。

【0082】前記着色剤の電子写真用トナーにおける含有量は、前記結着樹脂100重量部に対して1～30重量部が好ましいが、定着後における画像表面の平滑性を損なわない範囲において、できるだけ多い方が好ましい。着色剤の含有量を多くすると、同じ濃度の画像を得る際、画像の厚みを薄くすることができ、オフセットの防止に有効な点で有利である。なお、前記着色剤の種類に応じて、イエロートナー、マゼンタトナー、シアントトナー、ブラックトナー等を調製することができる。

【0083】本発明のトナーには、特性改良のため、種々の公知の添加剤を、本発明の効果を損なわない限りにおいて併用することができる。添加剤成分としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択すればよく、例えば、無機微粒子、有機微粒子、帯電制御剤、離型剤などのそれ自体公知の各種添加剤が挙げられる。

【0084】無機微粒子としては、例えば、シリカ、アルミナ、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、ケイ砂、クレイ、雲母、ケイ灰石、ケイソウ土、塩化セリウム、ベンガラ、酸化クロム、酸化セリウム、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素などを挙げられる。これらの中でも、シリカ微粒子が好ましく、特に疎水処理されたシリカ微粒子が好ましい。前記無機微粒子は、一般に流動性を向上させる目的で使用される。前記無機微粒子の1次粒子径としては、1～1000nmが好ましく、その添加量としては、トナー100重量部に対して0.01～20重量部が好ましい。

【0085】有機微粒子としては、例えば、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリフッ化ビニリデンなどが挙げられる。前記有機微粒子は、一般にクリーニ

ング性や転写性を向上させる目的で使用される。

【0086】帯電制御剤としては、例えば、サリチル酸金属塩、含金属アゾ化合物、ニグロシンや4級アンモニウム塩などが挙げられる。前記帯電制御剤は、一般に帯電性を向上させる目的で使用される。

【0087】本発明の電子写真用トナーは、それ自体公知の製造方法に従って製造することができる。前記製造方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜決定することができる。例えば、乾式トナー製造法としては、混練粉碎法、混練冷凍粉碎法、湿式トナー製造法としては、特開昭63-25664号公報等に記載されている液中乾燥法、熔融トナーを不溶解性液体中で剪断攪拌して微粒子化する方法、結着樹脂と着色剤を溶剤に分散させジェット噴霧により微粒子化する方法、などが挙げられる。

【0088】本発明のトナーに用いる結着樹脂は、 $\tan \delta$ の値が極小となる温度における $G'$ の値が従来品に比較して高いことから、従来より広く用いられている混練粉碎法では粉碎しにくい傾向が在る。そこで、前記製造方法の中でも、結着樹脂の強度に制限されることがなく、容易に電子写真用トナーを製造することができる点で、湿式トナー製造法を採用することが好ましい。

【0089】以下に、湿式トナー製造法の具体例として、液中乾燥法について詳述する。この液中乾燥法は、結着樹脂及び着色剤を少なくとも含むトナー組成物を揮発性溶剤に分散・溶解させて分散溶液を調製する第1工程、前記分散溶液を水系媒体中に分散させる第2工程、及び前記水系媒体中から前記揮発性溶媒を除去する第3工程を含む方法である。

【0090】前記第1工程における、揮発性溶剤に分散・溶解されるトナー組成物は、結着樹脂及び着色剤を少なくとも含み、必要に応じてさらにその他の成分を含む。

【0091】前記揮発性溶剤としては、トナー組成物を溶解・分散させることができれば特に制限はなく、例えば、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル等のエステル系溶剤、ジエチルエーテル等のエーテル系溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤、トルエン、シクロヘキサン等の炭化水素系溶剤、ジクロロメタン、クロロホルム、トリクロロエチレン等のハロゲン化炭化水素系溶剤などが挙げられる。これらの中でも、工業化を行うに当たり、安全性、コスト及び生産性等の点で、シクロヘキサン、酢酸エチルが特に好ましい。なお、前記揮発性溶剤は、水に溶解する割合が0～30重量%程度であるのが好ましい。

【0092】第2工程における、水系媒体としては、例えば、水に、無機分散剤を分散させ、かつ高分子分散剤を均一に溶解させてなるものが挙げられる。無機分散剤としては、親水性のものが好ましく、例えば、シリカ、

アルミナ、チタニア、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、リン酸三カルシウム、クレー、ケイソウ土、ベントナイトなどが挙げられる。これらの中でも、炭酸カルシウムが好ましい。

【0093】この無機分散剤は、その表面がカルボキシル基を有する重合体で被覆されているのが好ましい。カルボキシル基を有する重合体としては、例えば、アクリル酸系樹脂、メタクリル酸系樹脂、フマル酸系樹脂、マレイン酸系樹脂などが挙げられる。無機分散剤は、ボールミルのようなメディア入り分散機、超音波分散機等を用いて前記水に分散させることができる。

【0094】なお、本発明においては、前記重合体の外、前記重合体の構成モノマーである、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、マレイン酸等の単独重合体及びこれらと他のビニルモノマーとの共重合体を使用してもよい。なお、前記カルボキシル基は、例えば、ナトリウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩等の金属塩であってもよい。前記無機分散剤は、その平均粒径が通常 1~100nm である。

【0095】高分子分散剤としては、親水性のものが好ましく、特にカルボキシル基を有するのが好ましく、さらにヒドロキシプロポキシ基、メトキシ基等の親油基を有さないのがより好ましい。前記高分子分散剤としては、例えば、カルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロースなどが挙げられる。これらの中でも、カルボキシメチルセルロースが特に好ましい。高分子分散剤は、水系媒体の粘度が 20℃で 1~1000mPa・s となるように、前記水に溶解される。高分子分散剤は、適宜選択した手段、方法等を用いて水に均一に溶解させることができる。

【0096】前記第 2 工程は、一般に乳化機、分散機として市販されている強力な剪断力を付与できる装置を用いて行うことができる。用いる装置としては、具体的には、例えば、ホモジナイザー（IKA 社製）、ポリトロン（キネマティカ社製）、TKオートホモミサー（特殊機化工業社製）等のパッチ式乳化機、エバラムイルダー（荏原製作所社製）、TKバイブラインホモミクサー（特殊機化工業社製）、コロイドミル（神鋼パンテック社製）、スラッシャー、トリゴナル湿式微粉碎機（三井三池化工機製）、キャピトロン（ユーロテック社製）、ファインフローミル（太平洋機工社製）等の連続式乳化機、マイクロフルイダイザー（みづほ工業社製）、ナノマイザー（ナノマイザー社製）、APV ゴウリン（ゴウリン社製）等の高圧乳化機、膜乳化機（冷化工業社製）等の膜乳化機、バイブロミキサー（冷化工業社製）等の振動式乳化機、超音波ホモジナイザー（ブランソン社製）等の超音波乳化機などが挙げられる。

【0097】第 3 の工程においては、水系媒体中の揮発性溶剤を、加熱し、必要に応じて減圧等することにより除去する。加熱の温度としては、結着樹脂のガラス転移

温度を超えない程度の温度が好ましい。揮発性溶剤を除去した後、水系媒体の除去、洗浄、脱水等を行うと、電子写真用トナーの粒子が得られる。洗浄、脱水を行う場合、水系媒体を酸処理し、場合によっては前記酸処理の後にアルカリ処理して添加した無機分散剤を溶解させた後、水による洗浄、脱水等を行ってもよい。

【0098】液中乾燥法でトナーを製造する場合には、混練粉碎法等の粉碎法に比べて結着樹脂にかかるシェアが小さくなり、着色剤やその他の成分の分散性が低下することがあるので、予めトナー組成物を融解混練して着色樹脂組成物とし、この着樹脂組成物を揮発性溶剤に溶解させることが特に好ましい。

【0099】本発明の電子写真用トナーは、速やかに固体状態から流動状態へ融解転移可能であり、しかも離型性に優れるので、本発明の電子写真用トナーを使用して画像を形成すると、定着工程においてオイル等の離型剤がほとんど必要なく、平滑性が高く、高画質で高発色の鮮明なカラー画像を容易に得ることができる。

【0100】本発明の電子写真用トナーは、 $\tan \delta$  の極小における温度での  $G'$  が高いので、熱や圧力がトナーにかかる使用条件において、優れた耐久性を示す。例えば、本発明の電子写真用トナーはトナーの熱保存性の向上、定着画像の保存性向上、粉体流動性の向上、電子写真用トナーへの外添剤の埋まり込みの防止や現像器中などの強い搬送や摺擦による電子写真用トナーの粉碎防止による帯電性維持性の向上、現像器中のキャリアやブレード等の帯電部材との強ストレスでの摩擦帯電が可能になることによる帯電性の均一安定化、感光体へのフィルミングの防止、クリーニング性の向上、等を達成する。

【0101】特に、これらの効果は、先に述べた液中乾燥法等の湿式トナー製造法により得た球形粒子の電子写真用トナーの場合に顕著である。即ち、湿式トナー製造法によれば、形状が球形に近いトナーが得られ、混練粉碎法による得られる角張った不定形のトナーとは異なり、球形粒子の電子写真用トナーは、良好な摩擦帯電が均一に得られ、定着性のみならず、トナーを静電転写する際の転写効率、現像特性の点で有利である。さらに、トナーにワックスを添加する際にも、この方法で得られたトナーはワックスのトナー表面の存在量が粉碎法に比較して少ないため、現像或いは転写時のワックスによる効果を減じることなく、ワックスが表面に存在することによる流動性の低下、装置内への付着による汚染、帯電の不均一化等を低減することができ、使用前のトナーの耐熱保存性等がさらに改良されるという利点を有する。

【0102】次に、主たる結着樹脂として、ポリエステル樹脂を用い、粉碎性等改善のために、ビニル系樹脂を含有させた電子写真用トナー（以下、ビニル系樹脂含有トナーと称する場合がある）について詳細に説明する。

【0103】ビニル系樹脂含有トナーに使用するポリエステル樹脂は、前記結着樹脂と同様、 $T_g$  から  $G''=1 \times 10^4$

Paになる温度の間に $\tan \delta$ の極小が存在し、その $\tan \delta$ の極小値が1.2未満であり、かつ、その $\tan \delta$ の極小における温度での $G'$ が $5 \times 10^5$  Pa以上であり、 $G''=1 \times 10^4$  Paになる温度での $\tan \delta$ の値が3.0以上である粘弾性特性をもつ。従って、前記結着樹脂として使用できるポリエステル樹脂を総て使用することができる。

【0104】また、ポリエステル樹脂が少なくとも2種類の樹脂(C, D)からなり、樹脂Cが、 $T_g$ が $45 \sim 65^\circ\text{C}$ にあり、 $T_g$ から $G''=1 \times 10^4$  Paになる温度のあいだに $\tan \delta$ の極小が存在し、その $\tan \delta$ が1.0未満であり、 $G''=1 \times 10^4$  Paになる温度での $\tan \delta$ が1.0以上であり、樹脂Bが、 $T_g$ が樹脂Aの $T_g+5 \sim 15^\circ\text{C}$ にあり、 $T_g$ から $G''=1 \times 10^4$  Paになる温度のあいだに $\tan \delta$ の極小が存在するものであり、ポリエステル樹脂全体として、前述の粘弾性特性を満たすブレンドの樹脂が好ましい。

【0105】本発明のビニル系樹脂含有トナーの主たる結着樹脂として、ポリエステル樹脂は、全結着樹脂重量に対して70重量%以上含有されていることが必要である。ポリエステル樹脂により前記粘弾性特性を発揮するものであるため、その含有量が減少すると、耐オフセット性、発色性等の電子写真特性特性が必然的に低下するからである。特に、耐ホットオフセット性が著しく低下する。

【0106】また、本発明のビニル系樹脂含有トナー中には、前記ビニル系樹脂が、全結着樹脂重量に対して0.5重量%以上20重量%以下の範囲で含有されていることが必要であり、好ましくは1重量%以上15重量%以下、より好ましくは、1.5重量%以上10重量%以下である。ビニル系樹脂はトナーを混練粉碎法で製造する場合には、粉碎性向上に寄与し、液中乾燥法で製造する場合には溶剤に対する溶解性向上に寄与する。従って、ビニル系樹脂の含有量が少なすぎると製造性向上の効果が得られず、多すぎると耐オフセット性及び耐巻き付き性が低下する。これは、樹脂自体の持つ特性として、ビニル系樹脂は、 $\tan \delta$ が極少になる温度での $G'$ の値が、ポリエステル樹脂と比較して小さいことに起因している。

【0107】前記ビニル系樹脂は重量平均分子量(Mw)が100000以下であることを要し、重量平均分子量(Mw)が1000以上100000以下であることが好ましく、より好ましくは1000以上50000以下であり、さらに好ましくは12000以上50000以下である。Mwが高過ぎると粉碎性の向上効果が薄れ、Mwが低いと揮発性成分が多くなり定着時の異臭発生や安全性に問題が生ずる。

【0108】前記ビニル系樹脂を構成するモノマーとしては、例えば、「高分子データハンドブック：基礎編」(高分子学会編：培風館)に記載されているような従来公知のモノマー成分を単独又は組み合わせて用いることができる。

【0109】具体的には、例えば、スチレン系単量体と

しては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルナフタレンや、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、2-エチルスチレン、3-エチルスチレン、4-エチルスチレン等のアルキル鎖を持つアルキル置換スチレン、2-クロロスチレン、3-クロロスチレン、4-クロロスチレン等のハロゲン置換スチレン、4-フルオロスチレン、2,5-ジフルオロスチレン等のフッ素置換スチレン等がある。

【0110】(メタ)アクリル酸系単量体としては、  
 (メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸 $n$ -メチル、  
 (メタ)アクリル酸 $n$ -エチル、(メタ)アクリル酸 $n$ -プロピル、(メタ)アクリル酸 $n$ -ブチル、(メタ)アクリル酸 $n$ -ペンチル、(メタ)アクリル酸 $n$ -ヘキシル、(メタ)アクリル酸 $n$ -ヘプチル、(メタ)アクリル酸 $n$ -オクチル、(メタ)アクリル酸 $n$ -デシル、(メタ)アクリル酸 $n$ -ドデシル、(メタ)アクリル酸 $n$ -ラウリル、(メタ)アクリル酸 $n$ -テトラデシル、(メタ)アクリル酸 $n$ -ヘキサデシル、(メタ)アクリル酸 $n$ -オクタデシル、  
 (メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸 $t$ -ブチル、(メタ)アクリル酸イソペンチル、(メタ)アクリル酸アミル、  
 (メタ)アクリル酸ネオペンチル、(メタ)アクリル酸イソヘキシル、(メタ)アクリル酸イソヘプチル、(メタ)アクリル酸イソオクチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸ジフェニル、(メタ)アクリル酸ジフェニルエチル、(メタ)アクリル酸 $t$ -ブチルフェニル、(メタ)アクリル酸ターフェニル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸 $t$ -ブチルシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ)ジエチルアミノエチル、(メタ)メトキシエチル、(メタ)2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド等がある。

【0111】その他、架橋性を有するビニルモノマー成分としては、芳香族ジビニル化合物、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン等；アルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類、例えば、エチレングリコールジアクリレート、1,3-ブチレングリコールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,5-ペンタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、及び以上の化合物のジアクリレートをメタクリレートに代えたもの；

【0112】エーテル結合を含むアルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類、例えば、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコール#400ジアクリレート、ポリエチレングリコール#600ジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、及び以上の化合物のジアクリレートを

メタクリレートに代えたもの;

【0113】芳香族基及びエーテル化合物を含む鎖で結ばれたジアクリレート化合物類、例えば、ポリオキシエチレン(2)-2,2,ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジアクリレート、ポリオキシエチレン(4)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジアクリレート及び以上の化合物のアクリレートにメタクリレートに代えたもの;

【0114】多官能の架橋剤としては、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールメタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタントリアクリレート、オリゴエステルアクリレート、及び以上の化合物のアクリレートをメタクリレートに代えたもの等が挙げられるが、多量の架橋成分はトナーの発色性を損なう虞があるため、モル重量比で10モル%以下の使用にとどめることが好ましい。

【0115】スチレン系単量体はビニル系単量体の中でも耐熱ブロッキング性向上の効果が高いため、前記ビニル系樹脂は、スチレン系単量体を構成単位として含んでいることが好ましい。具体的には、スチレン系単量体のビニル系樹脂の全モノマーに対する含有量は、モル重量比で、10モル%以上、90モル%以下であることが好ましく、20モル%以上、80モル%以下であることがより好ましい。

【0116】アクリル系単量体は、単量体中にカルボニル結合が存在することにより、ポリエステル樹脂との相溶性に優れているため、トナーが白濁するのを抑える効果があるため、前記ビニル系樹脂は、アクリル系単量体をも構成単位として含んでいることがよりさらに好ましい。具体的には、アクリル系単量体のビニル系樹脂の全モノマーに対する含有量は、モル重量比で、2モル%以上、80モル%以下であることが好ましく、5モル%以上、60モル%以下であることがより好ましい。アクリル系単量体の含有量が少なすぎると相溶性が悪く、多すぎると相溶しすぎて添加による効果が得られない。特にビニル系樹脂のMwが30000以上である時には、アクリル系単量体を含有させた効果が顕著である。また、トナー製造性向上の効果が高い点で、アクリル系単量体の中でも、(メタ)アクリル酸n-ペンチル、(メタ)アクリル酸n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル等の(メタ)アクリル酸エステル類が好ましい。

【0117】前記ビニル系樹脂のガラス転移温度は、50℃以上の範囲にあることが好ましい。Tgが50℃未満であると、トナーが熱でブロッキングしやすくなってしまう。

【0118】本発明のビニル系樹脂含有トナーには、本発明の効果を損なわない限りにおいて、着色剤や特性改良のための添加剤を併用することができる。着色剤、添加剤としては、前記のものを使用することができる。

【0119】本発明のビニル系樹脂含有トナーの製造は、前記の従来公知の方法に従って行うことができるが、本発明のビニル系樹脂含有トナーは、ビニル系樹脂の添加により、粘弾性特性を限定したことによる効果を損なうことなく、トナー材料の粉碎性が改善されたことを特徴とするものであり、混練粉碎方法にも適した物性となっている。従って、本発明のビニル系樹脂含有トナーの製造方法としては、混練粉碎方法と液中乾燥法が最も適している。

【0120】本発明のビニル系樹脂含有トナーは、前記電子写真用トナーと同様、速やかに固体状態から流動状態へ融解転移可能であり、しかも離型性に優れるので、本発明の電子写真用トナーを使用して画像を形成すると、定着工程においてオイル等の離型剤がほとんど必要なく、平滑性が高く、高画質で高発色の鮮明なカラー画像を容易に得ることができ、さらに、 $\tan \delta$ の極小における温度でのG'が高いので、熱や圧力がトナーにかかる使用条件において耐久性を得ることができる。

【0121】以上説明した本発明の電子写真用トナー（以下、電子写真用トナーという場合には、ビニル系樹脂含有トナーも含まれる。）は、電子写真用現像剤におけるトナーとして好適に使用することができる。

【0122】次に、本発明の電子写真用現像剤について説明する。本発明の電子写真用現像剤は前記電子写真用トナーを含んでなるものである。

【0123】本発明の電子写真用現像剤は、本発明の電子写真用トナーを含む一成分系の電子写真用現像剤であってもよいし、該電子写真用トナーとキャリアとを含む二成分系の電子写真用現像剤であってもよい。

【0124】一成分系の電子写真用現像剤の場合、本発明のトナーに用いる結着樹脂のG'が高く、熱や摺擦に対して強いことから、ブレードなどの帯電部材と摩擦帯電する非磁性一成分現像剤とすることで、部材との耐摩擦性に優れ、均一な帯電性を有し、摺擦によるその経時的な変化が少なく、耐熱性に優れた現像剤を得ることができる。

【0125】二成分系の電子写真用現像剤の場合、トナーと併用されるキャリアとしては特に制限はなく、公知のキャリア、例えば、樹脂被覆キャリアなどが好適に挙げられる。樹脂被覆キャリアは、芯材の表面に樹脂を被覆してなるものであり、芯材としては、例えば、鉄粉、フェライト粉、ニッケル粉等の磁性を有する粉体などが挙げられる。また、被覆樹脂としては、例えば、フッ素樹脂、ビニル系樹脂、シリコン系樹脂などが挙げられる。

【0126】本発明のトナーを用いた二成分系電子写真用現像剤の場合も、一成分現像剤と同様に、キャリアとの耐摩擦性に優れ、ワックスによるキャリア表面への付着等がなく、均一な帯電性を維持しうることから、現像性、転写性、耐久性に優れた電子写真用現像剤を得ること

とができる。

【0127】なお、本発明の電子写真用現像剤は、目的に応じて、適宜選択した添加剤などを含有していてもよい。例えば、磁性を得る目的で、鉄、フェライト、マグネタイトを始めとする鉄類、ニッケル、コバルト等の強磁性を示す金属、合金又はこれらの金属を含む化合物、磁性材料、磁化可能な材料を含有していてもよい。

【0128】本発明の電子写真用現像剤は、先に述べた本発明の電子写真用トナーを含むため、本発明の電子写真用トナーの利点をそのまま電子写真用現像剤の利点とすることができる。従って、本発明の電子写真用現像剤を使用して画像を形成すると、平滑性が高く、高画質で高発色の鮮明なカラー画像が得られる。

【0129】なお、前記した本発明の電子写真用現像剤は、各種画像形成方法に好適に使用することができる。

【0130】本発明の画像形成方法は、電子写真用現像剤として本発明の電子写真用現像剤を用いることを特徴とする。本発明の画像形成方法のプロセスとしては、公知の画像形成工程、例えば、潜像担体上に潜像を形成する工程、前記潜像を電子写真用現像剤を用いて現像する工程、現像されたトナー像を転写体上に転写する工程、及び転写体上のトナー像を定着する工程などを含むものを採用すればよい。

【0131】本発明の画像形成方法に用いる定着装置としては、公知の離型剤塗布手段を具備した接触型熱定着装置が使用でき、例えば、芯金上にゴム弾性層を有し、必要に応じて定着部材表面層を具備した加熱ローラと、芯金上にゴム弾性層を有し、必要に応じて定着部材表面層を具備した加圧ローラとからなる熱ローラ定着装置や、そのローラとローラとの組み合わせを、ローラとベルトとの組み合わせ、ベルトとベルトとの組み合わせに代えた定着装置が使用できる。

【0132】ゴム弾性層としては、シリコンゴムやフッ素ゴム等の耐熱性ゴムが用いられる。

【0133】定着部材表面層としては、シリコンゴム、フッ素ゴム、フッ素ラテックス、フッ素樹脂等の表面エネルギーの低い材料からなる層が用いられる。本発明のトナーは離型性に優れるために、これらの定着部材表面層を用いた場合において、良好な信頼性が得られるが、中でも、フッ素樹脂を用いることで長期に渡り、信頼性の高い定着性能が得られる。

【0134】定着部材表面に用いるフッ素樹脂としては、PFA（パーフロロアルコキシエチルエーテル共重合体）等のテフロン、フッ化ビニリデン等が含有された軟質フッ素樹脂を用いることができる。フッ素樹脂は、シリコンゴムやフッソゴムと比較して、トナー汚れ等の付着や沈着による離型性の低下が見られないために、トナー側の離型性が十分であれば、定着部材の長寿命化が図れる。

【0135】前記定着部材の基材（コア）には、耐熱性

に優れ、変形に対する強度が強く、熱伝導性の良い材質が選択され、ロール型の定着装置の場合には、例えばアルミ、鉄、銅等が選択され、ベルト型の定着装置の場合には、例えばポリイミドフィルム、ステンレス製ベルト等が選択される。

【0136】前記定着部材は、目的に応じて各種の添加剤などを含有していてもよく、例えば、磨耗性向上、抵抗値制御等の目的でカーボンブラックや金属酸化物、SiCなどのセラミックス粒子等を含有していてもよい。

【0137】図3を用いて本発明の現像剤を用いた定着工程について詳記する。図3に示す加熱圧着装置は、定着部材がローラ形状を有する装置であり、熱ローラ1と、これに対向配置された圧着ローラ2と、熱ローラ1を加熱するための加熱源10と、熱ローラ1の表面の定着部材表面層11に離型剤15を供給する離型剤供給装置9とを有してなる。熱ローラ1の表面には弾性層12が形成されている。トナー像13が形成された被転写体14が圧着ローラ2と熱ローラ1との間を通過する際に、加熱、加圧されて画像の定着が行われる。

【0138】図3に示す加熱圧着装置は、必要に応じてさらに、熱ローラ1の表面に付着したトナーを除去するためのクリーニング部材、圧着ローラ2を加熱するための加熱源10、記録材を熱ローラ1から剥離させる爪（フィンガー）などを有していてもよい。なお、図3に示す加熱圧着装置における加熱源10は、温度制御装置（図示せず）により制御されている。

【0139】熱ローラ1及び／又は圧着ローラ2には、単層又は積層構造の弾性層12を備えていることが好ましく、弾性層の厚みとしては、0.1～3mmが好ましく、0.5～2mmがより好ましい。弾性層12には、シリコンゴムやフッ素ゴム等の耐熱性ゴムが用いられ、そのゴム硬度は、60以下が好ましい。定着部材が弾性層12を有すると、被転写体14上のトナー画像13の凹凸に追従して前記定着部材が変形し、定着後における画像表面の平滑性を向上させることができる点で有利である。なお、弾性層の厚みが3mmを越えて厚すぎると、定着部材の熱容量が大きくなり、定着部材を所望の温度まで加熱するのに長い時間を要する上、消費エネルギーも増大してしまう点で好ましくない。また、弾性層の厚みが0.1mm未満で薄すぎると、定着部材の変形がトナー画像の凹凸に追従できなくなり、溶融ムラが発生し、また、剥離に有効な弾性層の歪みが得られない点で好ましくない。

【0140】本発明の画像形成方法においては、離型性に優れた現像剤を用いているため、表面エネルギーの低い材料からなる表面層を有する定着部材を適用する場合、特に加熱圧着における定着部材表面への離型剤の塗布は必要としないが、定着部材の耐久性及び離型性の向上の観点からは、定着部材表面へ離型剤を塗布してもよく、その塗布量としては、白黒トナー定着同様の離型剤塗布量である $1.6 \times 10^{-5} \sim 8.0 \times 10^{-4} \text{ mg/cm}^2$ が好まし



い。

【0141】離型剤の塗布量は、得られる画像の平滑性、光沢等の観点からは、少ない方が好ましいが、離型剤の供給量を $0\text{mg}/\text{cm}^2$ にすると、定着工程中に前記定着部材と紙などの被転写体とが接触した際の定着部材の磨耗量が増大し、定着部材の耐久性が低下する虞があるため、離型剤を定着部材に微量供給することが実用上好ましい。

【0142】離型剤の供給量が、 $8.0 \times 10^{-4}\text{mg}/\text{cm}^2$  (A4 1枚当たり0.5mg)を越える場合には、定着後に画像表面に残存する離型剤のために画質が低下し、特にOHPのような透過光を利用する場合には顕著に現れたり、被転写体へ離型剤が付着してベタ付きが発生するなどの問題が生じる。さらに、離型剤の供給量が多くなれば離型剤を貯蔵しておくタンクの容量も大きくなり定着装置が大型化するという問題もある。

【0143】離型剤の供給量は、以下のようにして測定される。即ち、表面に離型剤を供給した定着部材に、一般の複写機で使用される普通紙（代表的には、富士ゼロックス社製複写用紙、商品名「J紙」）を通過させると普通紙上に離型剤が付着する。この普通紙上の離型剤をソックスレー抽出器を用いて抽出する。溶媒にはヘキサンを用いる。このヘキサン中に含まれる離型剤を、原子吸光分析装置にて定量することで、普通紙に付着した離型剤の量を定量する。この量を離型剤の定着部材への供給量と定義する。

【0144】使用する離型剤には特に制限はないが、耐熱性オイル、例えば、ジメチルシリコンオイル、フッ素オイル、フロロシリコンオイルやアミノ変性シリコンオイル等の変性オイルなどの液体離型剤が挙げられる。

【0145】離型剤として、高性能ではあるが高価なフッ素オイル、フロロシリコンオイルなども、本発明の画像形成方法の場合には、離型剤の供給量が極めて少量でよいのでコスト面でも実用上問題なく使用しうる。

【0146】加熱圧着装置における熱ローラの表面に離型剤を供給する方法には特に制限はなく、例えば、液体離型剤を含浸したパッド方式、ウェブ方式、ローラ方式や非接触型のシャワー方式（スプレー方式）などが挙げられる。これらの中でも、離型剤を均一に供給でき、しかも供給量をコントロールすることが容易であるという観点からウェブ方式、ローラ方式が好ましい。なお、シャワー方式で前記定着部材の全体に均一に前記離型剤を供給するには、別途ブレード等を用いる必要がある。

【0147】本発明の画像形成方法において使用される被転写体（記録材）としては、例えば、電子写真方式の複写機、プリンター等を使用される普通紙及びOHPシートなどが挙げられる。定着後における画像表面の平滑性をさらに向上させるには、前記被転写体の表面もできるだけ平滑であるのが好ましく、例えば、普通紙の表面

を樹脂等でコーティングしたコート紙、印刷用のアート紙などを前記被転写体として好適に使用することができる。

【0148】光透過画像を形成する場合には、被転写体（記録材）として、透明プラスチックフィルムや、透明プラスチックフィルム等の基体上に熱可塑性樹脂よりなる受像層を有する透明シートなどを使用する。基体としては、具体的には、耐熱温度が $100^\circ\text{C}$ 以上のポリエチレンテレフタレートフィルム（以下「PET」と略す）、ポリエチレンナフタレートフィルム（以下「PEN」と略す）、ポリスルホンフィルム、ポリフェニレンオキサイドフィルム、ポリイミドフィルム、ポリカーボネートフィルム、セルロースエステルフィルム、ポリアミドフィルム等を使用することができ、中でもPET及びPENが耐熱性及び透明性の点で特に好ましい。耐熱温度が低すぎると、定着時に基体に変形して定着器へ巻き付いてしまうからである。電子写真の利用範囲では特に上限値は無いが、成型性や再利用等を考えると $250^\circ\text{C}$ 程度で溶融するものであることが望ましい。

【0149】基体の厚みは $20\mu\text{m} \sim 200\mu\text{m}$ 程度が好ましい。基体が厚すぎると光透過性が悪化したり、定着時の熱容量が大きくなることで定着温度を上昇させる必要があるからである。一方、定着時には薄くても問題無いが、現在の基体材料の特性上、薄すぎると基体自身が変形しやすくなり、定着時に定着器への巻き付きが発生しやすくなるため、下限値を必要としている。

【0150】受像層を形成する熱可塑性樹脂には、一般には、オイルレス定着用の白黒コピーの場合には発色性が必要ではないためスチレンブタジエン樹脂等の弾性の高い樹脂が用いられ、オイルを用いた定着のカラーコピーの場合には発色が必要であることから、シャープメルト性を有するトナー樹脂と同様の粘性的なポリエステル樹脂等が用いられるが、低温での溶融特性に優れると同時に、離型性にも優れる点で、本発明の電子写真用トナーを構成する結着樹脂と同様のものを用いるのが好ましい。また、トナーの結着樹脂と類似の組成を持つ樹脂を受像層に用いれば、屈折率や溶解パラメータ（SP値）の差がほとんどないことから、相溶性にも優れ、発色性や光透過性を損なうことがない点で好ましい。

【0151】具体的には、ガラス転移温度（ $T_g$ ）から損失弾性率（ $G''$ ）が $G''=1 \times 10^4 \text{ Pa}$ になる温度の間に、該結着樹脂の $\tan \delta$ の極小が存在し、その $\tan \delta$ の極小値が1.2未満であり、その $\tan \delta$ の極小における温度での貯蔵弾性率（ $G'$ ）が $G'=5 \times 10^5 \text{ Pa}$ 以上であり、且つ、 $G''=1 \times 10^4 \text{ Pa}$ になる温度での $\tan \delta$ の値が1.0以上の樹脂を用いて受像層を形成するのが好ましい。

【0152】必要な粘弾性範囲が、 $G''$ が $1 \times 10^4 \text{ Pa}$ を示す温度における $\tan \delta$ が1.0以上である点で、前記トナーとは異なっている。前記トナーの場合と異なる理由は、受像層はあらかじめ平滑化されているために、

定着時に粒状から平滑画像に流動しなくてはならないトナーほどの流動性は必要ないからである。

【0153】これらの数値範囲は最低限必要なものであり、 $\tan \delta$ の極小値は小さい方が剥離に有利であることから、1.1未満であることが好ましく、1.0未満であることがさらに好ましい。剥離の点からはその下限値は無いが、塗布製造性等の観点から、溶剤等への溶解性を必要とするため0.3以上であることが好ましい。また、 $\tan \delta$ が極小値を示す温度での $G'$ は $6 \times 10^5 \text{ Pa}$ 以上であることが好ましく、 $7 \times 10^5 \text{ Pa}$ 以上であることがさらに好ましい。また、 $G''$ が $1 \times 10^4 \text{ Pa}$ を示す温度における $\tan \delta$ は2.0以上であることが好ましく、3.0以上であることがさらに好ましい。

【0154】この粘弾性範囲にすることで、定着ニップ中では粘性的となり、トナー像のエッジ部が受像層に埋まり込み、剥離時には弾性的な挙動をし、良好な剥離性を得ることができる。トナー像のエッジ部が受像層に埋まり込むことで、中間調画像部の投影画像を鮮明に発色することができる。また、 $G''$ が $1 \times 10^4 \text{ Pa}$ を示す温度は180℃以下であることが、定着温度を下げる意味で好ましい。

【0155】本発明の結着樹脂のガラス転移温度( $T_g$ )は、45℃～85℃の範囲にあることが好ましく、50～75℃の範囲にあることがより好ましく、55～70℃の範囲にあることが更に好ましい。 $T_g$ が45℃より低いと、トナーが熱でブロッキングしやすく、 $T_g$ が100℃より高いと定着温度が高くなりすぎてしまう。

【0156】本発明の粘弾性特性を得る分子量の目安としては、GPCでの分子量が $M_n$ が5000～10000、 $M_w$ が13000～25000、 $M_z$ が20000～70000、 $M_w/M_n$ が3～5である。

【0157】受像層を形成する熱可塑性樹脂は、上記の条件を満たす限り、前記した本発明の電子写真用トナーの結着樹脂として使用できる樹脂を総て使用することができる。

【0158】定着温度をより低温側に設定する観点と耐熱ブロッキング性が向上する観点から、前記受像層を形成する前記熱可塑性樹脂として、2種以上の樹脂を併用することが好ましい。具体的には、前記熱可塑性樹脂が、少なくとも2種類の樹脂(E、F)を含み、少なくとも1種の樹脂(E)が、 $T_g$ が45～65℃にあり、 $T_g$ から $G''=1 \times 10^4 \text{ Pa}$ になる温度のあいだに、該樹脂の $\tan \delta$ の極小が存在し、その $\tan \delta$ の極小値が1.0未満であり、 $G''=1 \times 10^4 \text{ Pa}$ になる温度での $\tan \delta$ の値が1.0以上であり、併用される樹脂(F)の $T_g$ が樹脂(E)の $T_g+5^\circ\text{C} \sim T_g+15^\circ\text{C}$ の範囲にあり、 $T_g$ から $G''=1 \times 10^4 \text{ Pa}$ になる温度のあいだに、該樹脂の $\tan \delta$ の極小が存在するものであることが好ましい。

【0159】受像層を形成する熱可塑性樹脂の $G''$ が $1 \times 10^4 \text{ Pa}$ を示す温度を $T_f$ 、トナーの $G''$ が $1 \times 10^4 \text{ Pa}$ を

示す温度を $T_t$ とする時、 $T_f$ と $T_t$ の差( $T_f-T_t$ )が $-30 \sim 30^\circ\text{C}$ の範囲にあることが好ましく、 $-20 \sim 20^\circ\text{C}$ の範囲にあることがさらに好ましい。この差がこれより大きいと両者の熔融時の粘度が著しく異なり、発色性や耐オフセット性が損なわれる場合がある。

【0160】前記受像層は、従来公知の方法で形成することができる。一般的には、溶剤中に熱可塑性樹脂及びその他の添加剤を溶解させて、スピンコーターやバーコーター等で塗布・乾燥する方法や、エマルジョンを塗布して加熱熔融して平滑化する方法等が挙げられる。また、基体と受像層との接着性を改善するために、接着層を設けたり、基体表面にプラズマ処理やコロナ放電等の処理を行うこともできる。受像層の塗布厚みは、1  $\mu\text{m}$ 以上、20  $\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。受像層が薄すぎると発色性改善の効果が小さく、厚すぎると耐オフセット性が低下してしまう。

【0161】前記受像層には、さらなる性能向上のために、従来公知の種々の添加剤を含有させることができる。前記受像層には、離型性向上のために、離型剤を含有してもよい。含有される離型剤は前記トナーに含有されるものと同様のものを用いることができる。離型剤の含有量が多すぎると剥離性は有利になるが、光透過性が損なわれるため、受像層樹脂に対して5重量%以下であることが好ましい。離型剤は樹脂との相溶性の観点から適宜選択すればよいが、受像層中でその分散径を1.0  $\mu\text{m}$ 以下にすることで、光透過性を向上させることができる。離型剤が溶剤に溶解する場合にはそのまま塗布し、離型剤が溶剤に溶解しないものでも、あらかじめ離型剤を0.5  $\mu\text{m}$ 以下、好ましくは0.3  $\mu\text{m}$ 以下に粉碎しておき、それを溶剤に分散させて塗布・乾燥させることで分散径を小さくすることができる。この時の乾燥は、離型剤の凝集を防ぐ観点から、離型剤の融点以下の温度で行うことが好ましい。

【0162】また、前記受像層には、摩擦係数制御のために、微粒子を含有してもよい。含有される微粒子としては、受像層樹脂との屈折率差が0.2以下であるものが好ましく、具体的には、シリカ、アルミナ、炭酸カルシウム等の無機微粒子、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート等の有機微粒子を用いることができる。その含有量としては、0.1～10重量%の範囲が好ましい。また、前記受像層の表面電気抵抗が $10^7 \sim 10^{13} \Omega/\text{cm}^2$ にすることが好ましい。表面抵抗が $10^{13} \Omega/\text{cm}^2$ より高いと、放電による画像劣化が発生し易くなり、抵抗が $10^7 \Omega/\text{cm}^2$ より低いと、トナーを保持するための帯電が低下してしまい、画像劣化が発生する場合がある。

【0163】前記受像層の表面電気抵抗は、帯電制御剤により制御することができる。帯電制御剤は受像層中に含有させることができる。あるいは、帯電制御剤を含有した層を受像層の上に新たに形成してもよい。帯電制御剤としては、無色透明のものが好ましく、例えば、スル

ホン酸塩類、アンモニウム塩類、スルホニウム塩類や金属酸化物微粒子等を用いることができる。これら帯電制御剤の分散が悪いと表面抵抗の偏りが起き、画像劣化の要因となるため、メディア粉碎機等を用いてこれら帯電制御剤を微粒化したものを用いる。これを本発明の樹脂に予め混練し十分分散性を高めたものを塗布工程に用いる等により分散性を高めるのが好ましい。なお、表面抵抗の測定はJIS-K6911の方法に従って、サンプルを20℃、65%RH下で24時間放置した後、抵抗測定器「R8340（アドバンテスト（株）社製）」等を用いて、100ボルトで測定することができる。

【0164】本発明の電子写真用トナー、電子写真用現像剤を用いる本発明の画像形成方法によると、被転写体への離型剤の付着もほとんど無いため、切り張り加工や、加筆性に優れ、また、両面コピー時にも機内のパーツ、例えば、フィーダーロールや、転写部材などへのオイル付着汚れの発生も防止できる。

【0165】以上述べたように、本発明の電子写真用トナーによれば、トナーバインダーが前述した粘弾性特性を持つために、定着器通過中では速やかに流動し、かつ、剥離時にはバインダー分子間に強固な絡み合いが存在し弾性的となることにより、画像トナー量が多く分厚い場合にも十分に剥離させることができ、定着後の画像も高画質、高発色性が得られる。また、バインダー分子間に絡み合いが強固に存在することにより、画像トナー量が多くトナー層厚が厚い場合にも、定着時の剥離歪みによりトナーバインダーが弾性体的な挙動を示し十分に剥離させることができ、定着後の画像も高画質、高発色性が得られ、光透過性も優れていた。また、トナーバインダー自体の剥離性が優れているために、定着器に用いる離型剤の使用量も著しく低減することができたため、複写物の切り張り加工性や、加筆性に優れ、また、両面複写時にも複写機内のパーツ、例えば、フィーダーロールや転写部材等へのオイル付着汚れの発生も防止できた。さらに、より耐オフセット性能を向上させるためにトナー中に離型剤を含有させる場合でも、極僅かな離型剤量で効果を発揮させることができたことにより、離型剤を含有することによるトナー諸特性の低下を最小限に抑えることができた。またトナーバインダーの $\tan \delta$ の極小値が1.2より小さいこと、すなわち、トナーバインダーの強度も強いことから、剥離性以外にも、定着後画像強度の向上による複写物保存性の向上、紙等の記録材料へのトナーのしみ込みの低減、現像器中でのトナーの耐久性の向上、感光体汚染の低減、クリーニング性の向上等の効果も期待できる。

【0166】

【実施例】以下、本発明の実施例及び比較例について説明するが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。

【0167】（ポリエステル樹脂の合成例1）攪拌器、

温度計、コンデンサー、及び窒素ガス導入管を備えた反応容器中に、表1に示す通り、シクロヘキサジメタノール72.1重量部と、テレフタル酸ジメチルエステル67.9重量部と、イソフタル酸ジメチルエステル87.3重量部と、シクロヘキサジカルボン酸ジメチルエステル40.0重量部と、触媒としてチタンテトラブトキサイド1.0重量部とを投入し、反応容器中を乾燥窒素ガスで置換した後、マントルヒーター中で加熱し、窒素ガス気流下、約190℃で約5時間攪拌反応させた。この後、室温まで冷却し、エチレングリコール124重量部とチタンテトラブトキサイド0.5重量部とを投入し、さらに窒素ガス気流下、約190℃で約5時間攪拌反応させた。攪拌を続けながら約100℃まで冷却し、シリカ薄層クロマトグラフィー(TLC)で酸成分モノマーが残留していないことを確認した後、反応容器内を約0.6mmHgまで減圧し、反応容器内温度を約10℃/5分の割合で約230℃まで上昇させ、そのまま230℃で約2時間反応させて、淡黄色透明な非晶性ポリエステル樹脂Aを得た。非晶性ポリエステル樹脂Aの物性値は表2の通りであった。

【0168】（ポリエステル樹脂の合成例2）ポリエステル樹脂の合成例1と同様の反応容器中に、表1に示す通り、シクロヘキサジメタノール72.1重量部と、テレフタル酸ジメチルエステル77.6重量部と、イソフタル酸ジメチルエステル87.3重量部と、シクロヘキサジカルボン酸ジメチルエステル30.0重量部と、触媒としてチタンテトラブトキサイド1.0重量部とを投入し、反応容器中を乾燥窒素ガスで置換した後、マントルヒーター中で加熱し、窒素ガス気流下、約190℃で約5時間攪拌反応させた。この後、室温まで冷却し、エチレングリコール124重量部とチタンテトラブトキサイド0.5重量部とを投入し、さらに、窒素ガス気流下、約190℃で約5時間攪拌反応させた。攪拌を続けながら約100℃まで冷却し、シリカ薄層クロマトグラフィー(TLC)で酸成分モノマーが残留していないことを確認した後、反応容器内を約1.0mmHgまで減圧し、反応容器内温度を約10℃/5分の割合で約230℃まで上昇させ、そのまま230℃で約1時間反応させて、無色透明な非晶性ポリエステル樹脂Bを得た。非晶性ポリエステル樹脂Bの物性値は表2の通りであった。

【0169】（ポリエステル樹脂の合成例3）攪拌器、温度計、コンデンサー、及び窒素ガス導入管を備えた反応容器中に、表1に示す通り、テレフタル酸ジメチルエステル116.4重量部と、イソフタル酸ジメチルエステル77.6重量部と、ビスフェノールAエチレンオキサイド2mol付加物211.3重量部と、エチレングリコール24.1重量部と、触媒としてジブチルスズオキサイド2.0重量部とを投入し、反応容器中を乾燥窒素ガスで置換した後、窒素ガス気流下、約200℃で約5時間攪拌反応させ、さらに温度を約240℃に上げて約5時間攪拌反応させ、無色透明な非晶性ポリエステル樹脂Cを得た。非晶性ポリエ

ステル樹脂Cの物性値は表2の通りであった。

【0170】(ポリエステル樹脂の合成例4)表1に示した組成比に従って、エチレングリコールを過剰に加え、ポリエステル樹脂の合成例1及び2と同様の方法で、減圧度及び反応時間を変えて、非晶性ポリエステル樹脂Dを得た。非晶性ポリエステル樹脂Dの物性値は表2の通りであった。

(ポリエステル樹脂の合成例5)表1に示した組成比に従って、ポリエステル樹脂の合成例3と同様にして、反応時間を変えて、非晶性ポリエステル樹脂Eを得た。非晶性ポリエステル樹脂Eの物性値は表2の通りであった。

(ポリエステル樹脂の合成例6)表1に示した組成比に従って、エチレングリコールを過剰に加え、ポリエステル樹脂の合成例1及び2と同様の方法で、減圧度及び反応時間を変えて、非晶性ポリエステル樹脂Fを得た。非晶性ポリエステル樹脂Fの物性値は表2の通りであった。

【0171】(スチレン-アクリル共重合樹脂の合成例1)反応容器中に、系内を乾燥窒素ガスで置換した後、

溶液として十分に水分を除去したテトラヒドロフラン(以下、THFと称する)780重量部と、モノマーとしてスチレンを265.2重量部とn-ブチルアクリレートとを57.6重量部とを加え、全モノマーのモル数に対して約1/100モルのN, N'-アゾビスイソブチロニトリル(以下、AIBNと称する)を加えて、系を60℃まで昇温し、同温度で約48時間反応させた。反応終了後、溶液を約7000重量部のメタノール中に攪拌しながらゆっくり滴下し、沈殿物を濾過後乾燥して、無色透明な

非晶性スチレン-アクリル共重合樹脂Gを得た。非晶性スチレン-アクリル共重合樹脂Gの物性値は表2の通りであった。

【0172】(ビニル系樹脂の合成例1)反応容器中にクメン500重量部を入れ、反応容器中を窒素ガスで置換し、約150℃まで加熱した。これに、スチレン250重量部と、ベンゾイルパーオキサイド5重量部とを溶解した混合溶液を3時間かけて滴下し、約150℃で約2時間重合を行った後、減圧下で徐々に190℃まで昇温し、クメンを除去して、Mwが15000、Mnが3000、Tgが72.1℃の無色透明なスチレン樹脂Hを得た。

【0173】(ビニル系樹脂の合成例2)スチレンと、t-ブチルメタアクリレートと、n-ブチルアクリレートとの共重合比が6:3:1になるようモノマーを選択して、ビニル系樹脂の合成例1と同様な方法で、Mwが36000、Mnが12000、Tgが71.1℃の無色透明なスチレン-アクリル共重合樹脂Kを得た。

【0174】(ビニル系樹脂の合成例3)スチレンと、n-ブチルアクリレートとの共重合比が9:1になるようモノマーを選択して、ビニル系樹脂の合成例1と同様な方法で、Mwが110000、Mnが7000、Tgが68.8℃の無色透明なスチレン-アクリル共重合樹脂Lを得た。

【0175】なお、下記表1は、結着樹脂として使用したポリエステル樹脂A~F、スチレン-アクリル樹脂Gの組成を、仕込み量で示したものであり、数値は仕込み時の重量部、括弧内の数値はモル数を示す。

【0176】

【表1】

表1：使用したポリエステル樹脂の組成(仕込み量)

モノマー	A	B	C	D	E	F	モノマー	G
EG	124 (2.00)	124 (2.00)	24.1 (0.39)	93 (1.50)	4.34 (0.07)	93 (1.50)	ST	265.2 (2.55)
CHDM	72.1 (0.50)	72.1 (0.50)					n-BAC	57.6 (0.45)
BPA-EO			211.3 (0.65)	211.3 (0.65)	113.5 (0.35)			
BPA-PO					260.6 (0.75)	243.6 (0.70)		
TPA	67.9 (0.35)	77.6 (0.40)	116.4 (0.60)	116.4 (0.60)	145.5 (0.75)	116.4 (0.60)		
IPA	87.3 (0.45)	87.3 (0.45)	77.6 (0.40)	77.6 (0.40)		77.6 (0.40)		
CHDA	40.0 (0.20)	30.0 (0.15)						
DSA					46.8 (0.15)			
TMA					25.2 (0.10)			
触媒	Ti 1.5	Ti 1.5	Sn 2.0	Ti 1.5	Sn 3.0	Ti 1.5		

数値は重量部。括弧内の数値はmol数。略号は、EG：エチレングリコール、CHDM：シクロヘキサジメタノール、BPA-EO：ビスフェノールAエチレンオキシド2.2mol付加物、BAP-PO：ビスフェノールAプロピレンオキシド2.0mol付加物、TPA：テレフタル酸ジメチルエステル、IPA：イソフタル酸ジメチルエステル、CHDA：シクロヘキサジカルボン酸ジメチルエステル、DSA：ドデセニルコハク酸ジメチルエステル、TMA：トリメリット酸トリメチルエステル、触媒Ti：チタンテトラブトキシド、触媒Sn：ジブチルスズオキシド、ST：スチレンモノマー、n-BAC：ノルマルブチルアクリレートモノマー

【0177】表2には、前記合成例で得た樹脂A～G、及びこれらを2種組み合わせて使用した樹脂の物性値を示す。以下、各樹脂は(1)～(10)の樹脂番号で示す。なお、これらのうち実施例、比較例に使用した樹脂番号は以下の通りである。

## 【0178】

樹脂番号(3)：比較例1、5、10

樹脂番号(4)：実施例4、8、12、18、22

樹脂番号(5)：比較例2、6、11

樹脂番号(6)：比較例3、7、12

樹脂番号(7)：比較例4、8、13

樹脂番号(7)：実施例1、5、15、19

樹脂番号(8)：実施例2、6、13、14、16、20

樹脂番号(9)：実施例3、7、9、10、11、17、21、比較例9

## 【0179】

## 【表2】

表2：実施例及び比較例に使用したポリエステル樹脂の物性値

樹脂番号	使用樹脂 1	使用樹脂 2	Mw (×1000)	Mn (×1000)	Tg (°C)	Tan δ minを 示す温度 (°C)	Tan δ min	Tan δ minを示 す時のG' (× 10 <sup>5</sup> ) (Pa)	10 <sup>4</sup> Pa. sの 時の温度 (°C)	10 <sup>4</sup> Pa. sの時 のtan δ
(1)	A (100)	-	35.0	15.5	60.5	77.0	0.47	8.9	136.0	8.3
(2)	B (100)	-	14.3	7.2	56.2	71.0	0.97	6.6	104.5	17.6
(3)	C (100)	-	9.5	4.6	65.1	76.5	1.49	4.5	97.5	20.9
(4)	D (100)	-	17.3	7.3	67.3	85.0	0.91	6.5	113.0	10.2
(5)	E (100)	-	88.9	5.1	69.9	91.0	0.91	3.8	127.0	1.6
(6)	F (100)	-	17.4	6.6	68.2	85.5	1.13	4.5	111.0	12.7
(7)	G (100)	-	63.3	26.6	65	90.0	0.9	1.5	122.0	3.4
(8)	A (30)	B (70)	18.5	8.3	57.8	73.0	0.83	6.0	112.0	9.8
(9)	A (50)	B (50)	23.4	9.6	58.6	73.5	0.72	6.2	117.0	7.9
(10)	A (50)	C (50)	18.1	6.7	65.2	77.0	0.89	6.6	111.0	9.6

## 【0180】 [実施例1]

(トナーの調製1) 表3の組成表に従って、ポリエステル樹脂A 28.8重量部と、ポリエステル樹脂B 67.2重量部と、シアン顔料(シアニンプルー4933M:大日精化(株)) 4重量部とを、バンバリーミキサー型混練機で溶融混練した。混練物を圧延ロールで厚さ1cm程度の板状に成形し、フィッツミル型粉碎機で数ミリ程度まで粗粉碎し、IDS型粉碎機で微粉碎を、エルボー型分級機で分級を順次行いトナーを得た。得られたトナーに、疎水

性シリカ粉末(R972:日本アエロジル社製) 3重量%を添加してトナーを調整した。同様に、色剤をシアン顔料(シアニンプルー4933M:大日精化(株)製)から、マゼンタ顔料(セイカファーストカーミン1476T-7;大日精化(株)製)、イエロー顔料(セイカファーストイエロー2400;大日精化(株)製)、カーボンブラック(カーボンブラック#25;三菱化学(株)製)に代えて、それぞれマゼンタトナー、ブラックトナー、イエロートナーを作製し、4色フルカラートナーを得た。得られたトナーを

トナーA1とする。トナーの粒度分布はコールターカウンターTA-II型機（コールター社製）で測定した。

【0181】[実施例2~4]表3に示した組成比に従って、実施例1と同様にして、トナーA2~A4を作製した。

【0182】[実施例5]表3の組成表に従って、ポリエステル樹脂A 28.5重量部と、ポリエステル樹脂B 66.5重量部と、シアン顔料（シアニンブルー4933M:大日精化（株）製）4重量部とを、バンバリーミキサー型混練機で熔融混練し、混練開始から7分後にワックスを1重量部を加えてさらに8分間熔融混練した。混練物を圧延ロールで厚さ1cm程度の板状に成形し、フィッツミル型粉碎機で数ミリ程度まで粗粉碎し、IDS型粉碎機で微粉碎を、エルボー型分級機で分級を順次行いトナーA5を得た。得られたトナーに疎水性シリカ粉末（R972:日本アエロジル社製）を3重量%添加してトナーを調整した。同様に、着色剤をシアン顔料（シアニンブルー4933M:大日精化（株）製）から、マゼンタ顔料（セイカファーストカーミン1476T-7;大日精化（株）製）、イエロー顔料（セイカファーストイエロー2400;大日精化（株）製）、カーボンブラック（カーボンブラック#25;三菱化学（株）製）に代えて、それぞれマゼンタトナー、ブラックトナー、イエロートナーを作製し、4色フルカラートナーを得た。

【0183】[実施例6~9]表3に示した組成比に従って、実施例5と同様にして、トナーA6~A9を作製した。

【0184】[実施例10]表3の組成表に従って、ポリエステル樹脂A 46.5重量部と、ポリエステル樹脂C 46.5重量部と、スチレン樹脂H 3.0重量部と、シアン顔料（シアニンブルー4933M:大日精化（株）製）4重量部とを、バンバリーミキサー型混練機で熔融混練した。混練物を圧延ロールで厚さ1cm程度の板状に成形し、フィッツミル型粉碎機で数ミリ程度まで粗粉碎し、IDS型粉碎機で微粉碎を、エルボー型分級機で分級を順次行いトナーA10を得た。得られたトナーに、疎水性シリカ粉末（R972:日本アエロジル社製）3重量%を添加してトナーを調整した。同様に、着色剤をシアン顔料（シアニンブルー4933M:大日精化（株）製）から、マゼンタ顔料（セイカファーストカーミン1476T-7;大日精化（株）製）、イエロー顔料（セイカファーストイエロー2400;大日精化（株）製）、カーボンブラック（カーボンブ

ック#25;三菱化学（株）製）に代えて、それぞれマゼンタトナー、ブラックトナー、イエロートナーを作製し、4色フルカラートナーを得た。トナーの粒度分布はコールターカウンターTA-II型機（コールター社製）で測定した。

【0185】[実施例11]表3の組成表に従って、ポリエステル樹脂A 45.5重量部と、ポリエステル樹脂C 45.5重量部と、スチレン-アクリル共重合体H 4.0重量部と、シアン顔料（シアニンブルー4933M:大日精化（株）製）4重量部とを、バンバリーミキサー型混練機で熔融混練し、混練開始から7分後にワックスを1重量部を加えてさらに8分間熔融混練した。混練物を圧延ロールで厚さ1cm程度の板状に成形し、フィッツミル型粉碎機で数ミリ程度まで粗粉碎し、IDS型粉碎機で微粉碎を、エルボー型分級機で分級を順次行いトナーA11を得た。得られたトナーに疎水性シリカ粉末（R972:日本アエロジル社製）3重量%を添加してトナーを調整した。同様に、着色剤をシアン顔料（シアニンブルー4933M:大日精化（株）製）から、マゼンタ顔料（セイカファーストカーミン1476T-7;大日精化（株）製）、イエロー顔料（セイカファーストイエロー2400;大日精化（株）製）、カーボンブラック（カーボンブラック#25;三菱化学（株）製）に代えて、それぞれマゼンタトナー、ブラックトナー、イエロートナーを作製し、4色フルカラートナーを得た。

【0186】[実施例12~14]表3に示した組成比に従って、実施例11と同様にして、トナーA12~A14を作製した。

【0187】[比較例1~4]表4に示した組成比に従って、実施例1と同様にして、トナーB1~B4を作製した。

【0188】[比較例5~8]表4に示した組成比に従って、実施例5と同様にして、トナーB5~B8を作製した。

【0189】[比較例9]表4に示した組成比に従って、実施例11と同様にして、トナーB9を作製した。

【0190】下記表3及び表4における顔料濃度はすべて4重量%であり、表中のワックスは、野田ワックス社製の精製カルナバワックスを示す。

【0191】

【表3】

表3：定着試験用トナーの組成

	トナー名	使用ポリエステル樹脂1	使用ポリエステル樹脂2	使用ビニル樹脂	Max	粒径 (ミクロン)	参照樹脂番号 (表2)
実施例1	トナー A1	A (28.8)	B (67.2)	—	—	8.8	(8)
実施例2	トナー A2	A (48.0)	B (48.0)	—	—	9.8	(9)
実施例3	トナー A3	A (48.0)	C (48.0)	—	—	8.0	(10)
実施例4	トナー A4	D (96.0)	—	—	—	10.3	(4)
実施例5	トナー A5	A (28.5)	B (66.5)	—	(1.0)	8.9	(8)
実施例6	トナー A6	A (47.5)	B (47.5)	—	(1.0)	10.1	(9)
実施例7	トナー A7	A (47.5)	C (47.5)	—	(1.0)	8.2	(10)
実施例8	トナー A8	D (95.5)	—	—	(1.0)	10.5	(4)
実施例9	トナー A9	A (47.75)	C (47.75)	—	(0.5)	8.0	(10)
実施例10	トナー A10	A (46.5)	C (46.5)	H (3.0)	—	7.3	(10)
実施例11	トナー A11	A (45.5)	C (45.5)	K (4.0)	(1.0)	7.6	(10)
実施例12	トナー A12	D (88.0)	—	K (7.0)	(1.0)	7.5	(4)
実施例13	トナー A13	A (41.0)	B (41.0)	K (11.0)	(3.0)	7.3	(9)
実施例14	トナー A14	A (43.5)	B (43.5)	L (8.0)	(1.0)	9.5	(9)

顔料濃度はすべて4重量%。ワックスは精製カルナウバワックス(野田ワックス社製)

【0192】

【表4】



表4: 定着試験用トナーの組成

トナー名	使用ポリエステル樹脂1	使用ポリエステル樹脂2	使用ビニル樹脂	Max	粒径 ( $\mu\text{m}$ )	参照樹脂番号 (表2)
比較例1	C (96.0)	-	-	-	7.6	(3)
比較例2	E (96.0)	-	-	-	7.9	(5)
比較例3	F (96.0)	-	-	-	8.8	(6)
比較例4	G (96.0)	-	-	-	7.5	(7)
比較例5	C (93.0)	-	-	(3.0)	7.6	(3)
比較例6	E (93.0)	-	-	(3.0)	7.9	(5)
比較例7	F (93.0)	-	-	(3.0)	8.9	(6)
比較例8	G (93.0)	-	-	(3.0)	7.5	(7)
比較例9	A (37.0)	C (37.0)	H (21.0)	(1.0)	6.8	(10)

原料組成はすべて4重量%。ワックスは精製カルナウバワックス(野田ワックス社製)

【0193】(現像剤の調整) 実施例及び比較例で得られた各トナー7重量部と、キャリア93重量部とを混合して、電子写真用現像剤とした。キャリアは樹脂被覆型のキャリアであり、アミノ基含有ビニルポリマーとフッ化アルキル基含有ビニルポリマーとの混合体をフェライトコアに被覆したものである。

【0194】(画像出力装置の概略) 画像出力装置は、Aカラー-635 (富士ゼロックス社製) を改造した装置を用いた。図4に画像出力装置の概略を示した。この画像出力装置は、感光体21、帯電器22、露光装置23、

中間転写体24、四色現像器25a、25b、25c、25d、転写帯電器26、及びクリーナー27を備えた汎用のフルカラー画像出力装置である。具体的な実験条件は、感光体21として有機感光体(84mm径)を用い、ROSとしてLE400dpiを用い、プロセス速度は160mm/secとし、潜像電位は背景部=-550V、画像部=-150Vとし、現像ロール(第1～第4現像器共通)はマグネット固定、スリーブ回転、マグネット磁束密度=500G (スリーブ上)、スリーブ径=25mm 径、スリーブ回転速度=300mm/secとし、感光体21と現像ロール(第1～第4現像器共通)の間隔は0.5mmとし、現像剤層厚規制部材と現像ロールとの間隔(第1～第4現像器共通)は0.5mmとし、現像バイアス(第1～第4現像器共通)はDC成分=-500V、AC成分=1.5kVP-P(8kHz)とし、転写方式はコロトロン転写方式(ワイヤ径=85 $\mu\text{m}$ )として、未定着画像を出力した。

【0195】(未定着画像の作製) 前述の画像出力装置をもちいて、富士ゼロックス社製カラーペーパー(J紙)上に、トナーソリッド像を、50mm×50mmの大ききで用紙先端部に、トナー量1.0mg/cm<sup>2</sup>及び2.5mg/cm<sup>2</sup>の未定着画像をそれぞれ個別に作製した。

【0196】(トナーの定着性の評価) 金属コア上に厚さ2mmのシリコンゴム層を被覆し、その表層に25 $\mu\text{m}$ のPFA樹脂層を有する外径50mmのヒートロールと、金属コア上に厚さ1mmのシリコンゴム層を被覆し、その表層に25 $\mu\text{m}$ のPFA樹脂層を有する外径50mmのプレッシャーロールとからなる定着器を用いて、ニップ幅を6mmとし、定着圧力を6kgf/cm<sup>2</sup>の条件とした。定着器へのシリコンオイル塗布は、ヒートロールにシリコンオイル含浸ロールを取り付けることにより行い、ブレードによって塗布量を制御し、その塗布量はA4紙1枚当たり0.1mg (1.7×10<sup>-4</sup>mg/cm<sup>2</sup>)とした。シリコンオイル塗布量の測定は、定着器に白紙を通紙し、そのオイルの付着した白紙をソックスレー抽出器で、溶媒としてヘキサンを用いてオイルを抽出し、原子吸光分析装置にてオイル量を定量化した。

【0197】その定着器を用いて、各トナーの未定着画像を定着器の温度を適宜変えて定着し、各トナーの定着性を、定着後の画像グロス、ホットオフセット発生の温度、及び、グロスが40を越える温度からホットオフセット発生の温度領域を定着ラチチュードと定義して評価した。定着後の画像グロスは、グロスメーターGM-26D(村上色彩技術研究所(株)社製)を用い、サンプルへの入射光角度を75とする条件で測定した。ホットオフセット発生の有無は、定着器へ未定着画像通紙直後に白紙を通紙し、目視観察で白紙上にトナーが付着していた場合をホットオフセット発生と判定した。結果を下記表5、表6に示した。なお、表5、表6における「剥離不良発生温度」の項において、「剥離せず」とあるのは、定着器に巻きついてしまった状態を示す。

【0198】

47

(25)

特開平11-194542

【表5】

表5: 定着試験結果

		トナー量1.0mg/cm <sup>2</sup>				トナー量2.5mg/cm <sup>2</sup>			
		剥離不良 発生温度	得られた 最大グロス	ラチ チュード		剥離不良 発生温度	得られた 最大グロス	ラチ チュード	
実施例1	トナーA1	195	88	50		175	83	30	
実施例2	トナーA2	200	86	55		185	82	40	
実施例3	トナーA3	190	88	40		180	78	30	
実施例4	トナーA4	190	83	40		165	71	15	
実施例5	トナーA5	220以上	85	70以上		195	95	50	
実施例6	トナーA6	220以上	86	70以上		200	96	55	
実施例7	トナーA7	220以上	84	70以上		195	95	45	
実施例8	トナーA8	220以上	85	70以上		190	93	40	
実施例9	トナーA9	220以上	83	70以上		190	92	40	
実施例10	トナーA10	185	86	35		175	92	25	
実施例11	トナーA11	210	88	60		195	96	45	
実施例12	トナーA12	205	87	55		185	90	35	
実施例13	トナーA13	210	83	60		195	91	40	
実施例14	トナーA14	200	83	50		185	80	35	

【0199】

【表6】

表6: 定着試験結果

		トナー量1.0mg/cm <sup>2</sup>			トナー量2.5mg/cm <sup>2</sup>		
		剥離不良 発生温度	得られた 最大グロス	ラチ チュード	剥離不良 発生温度	得られた 最大グロス	ラチ チュード
比較例1	トナーB1	剥離せず	—	無し	剥離せず	—	無し
比較例2	トナーB2	剥離せず	—	無し	剥離せず	—	無し
比較例3	トナーB3	165	77	20	剥離せず	—	無し
比較例4	トナーB4	剥離せず	—	無し	剥離せず	—	無し
比較例5	トナーB5	180	78	35	剥離せず	—	無し
比較例6	トナーB6	175	78	35	剥離せず	—	無し
比較例7	トナーB7	180	54	20	剥離せず	—	無し
比較例8	トナーB8	剥離せず	—	無し	剥離せず	—	無し
比較例9	トナーB9	190	83	45	剥離せず	—	無し

剥離せずとは定着器に巻き付いてしまったもの。

【0200】(トナーの定着性の評価結果) 各トナーの定着性の評価結果は前記表5、表6に示した通りであった。実施例1から実施例4で得られたトナーは、 $\tan \delta$ の極小値(以下、 $\tan \delta(\min)$ 値と略すことがある)が1.2よりも小さく、バインダー分子鎖の絡み合い密度が高くなっていることにより、バインダーの粘弾性特性における弾性成分の寄与が大きくなり、剥離時にトナーに加わる歪みによってトナーが弾性体のごとく振る舞うために、画像トナー量が少ない場合はもちろんの

こと、画像トナー量が多い、すなわち、トナー層の厚みが厚い場合でも、十分に剥離させることが可能となった。

【0201】また、実施例5から実施例9の微量のワックスを含有している場合においては、さらにラチチュードが拡大された。定着ラチチュードとしては15℃以上、さらには25℃以上あることが好ましく、実施例の結果は実用に充分耐えうるものであった。

【0202】一方、比較例1のトナーは、従来よりカラ

ー複写機用トナーとして一般的に用いられているバインダーであるが、 $\tan \delta(\min)$  値が1.2よりも大きいために、バインダーの粘弾性特性における粘性成分の寄与が大きくなり、剥離時にトナーに加わる歪みによってもトナーが弾性体として振る舞うことができないために、ワックスを含有した場合（比較例5）においても剥離させることができずに、定着ロールに巻き付いてしまった。

【0203】また、比較例3のトナーは、実施例4のトナーとほぼ同等の分子量を有しているながら、バインダーを構成するモノマーの違いにより $\tan \delta(\min)$  値が1.2よりも大きいために、比較例1のトナーと同様の理由で剥離することができなかった。ワックスを含有した比較例7のトナーも同様の理由で画像トナー量が少ない場合は剥離することができたが、画像トナー量が多い場合には剥離することができなかった。

【0204】比較例2のトナーは、1.2よりも小さな $\tan \delta(\min)$  値を有するが、これは、バインダー分子間の絡み合いではなく、架橋構造によるものであるためであり、従って、バインダー中に非常に広い組成分布を有していることから、剥離時には $\tan \delta(\min)$  の値以上に粘性体的振る舞いをするために、画像トナー量が多い場合には剥離することができなかった。また、その架橋成分のために、 $G''=1 \times 10^6 \text{Pa}$  となる温度での $\tan \delta$  値が1.6と小さく、グロスも上昇しなかった。ワックスを含有した比較例6のトナーも同様の理由で画像トナー量が少ない場合は剥離することができたが、画像トナー量が多い場合には剥離することができなかった。

【0205】比較例4のトナーも $\tan \delta(\min)$  値は1より小さいが、 $\tan \delta(\min)$  になる温度における $G'$  の値が1.5と小さいことにより、バインダー粘弾性特性中の弾性成分の寄与が大きくても、その絶対値が小さいために、弾性的反発力が弱く、剥離させることができなかった。ワックスを含有した比較例8のトナーも同様の理由で剥離させることができなかった。

【0206】実施例10から実施例14で得られたトナーは、ビニル系樹脂を含有しないトナーと比較して粉碎粒子径を微細化することができた。

【0207】また、ビニル系樹脂の含有量が多い比較例9のトナーは、粉碎性は大きく改善されたが、ポリエステル樹脂の含有量が少なくなりすぎたためポリエステル樹脂の持つ粘弾性を有効に利用することができずに剥離性が著しく低下してしまった。

【0208】[実施例15～22] 及び [比較例10～13]

(トナーの調製2) (トナーの調製1) の場合と同様に、表7に従って実施例のトナーA15～A22、比較例のトナーB10～B13を作製した。表3、表4と表5とで重複したトナーについては、(トナーの調製1) で調製したトナーをそのまま用いた。

【0209】下記表7における顔料濃度はすべて4重量%であり、表中のワックスPEとは、テトラコンタンを示す。

【0210】

【表7】

表7: 定着試験用トナーの組成

	トナー名	使用ポリエステル樹脂1	使用ポリエステル樹脂2	使用ビニル樹脂	Max	粒径 (ミクロン)	参照樹脂番号 (表2)
実施例15	トナー A15	A (28.5)	B (66.5)	—	PE (1.0)	8.9	(8)
実施例16	トナー A16	A (47.5)	B (47.5)	—	PE (1.0)	10.1	(9)
実施例17	トナー A17	A (47.5)	C (47.5)	—	PE (1.0)	8.2	(10)
実施例18	トナー A18	D (95.0)	—	—	PE (1.0)	10.2	(4)
実施例19	トナー A19	A (27.9)	B (65.1)	—	PE (3.0)	9.0	(8)
実施例20	トナー A20	A (46.5)	B (46.5)	—	PE (3.0)	10.2	(9)
実施例21	トナー A21	A (46.5)	C (46.5)	—	PE (3.0)	8.3	(10)
実施例22	トナー A22	D (93.0)	—	—	PE (3.0)	10.6	(4)
比較例10	トナー B10	C (93.0)	—	—	PE (3.0)	7.6	(3)
比較例11	トナー B11	F (93.0)	—	—	PE (3.0)	7.9	(5)
比較例12	トナー B12	E (93.0)	—	—	PE (3.0)	8.8	(6)
比較例13	トナー B13	G (93.0)	—	—	PE (3.0)	7.5	(7)

【0211】(トナーの定着性の評価2) 定着器へのオイルの塗布を全く行わない以外は、(トナーの定着性の評価1)の場合と同様に表7の各トナーの定着性の評価を行った。結果を下記表8に示した。なお、表8における「剥離不良発生温度」の項において「剥離せず」とあ

るのは、表6におけるのと同様、定着器に巻きついてしまった状態を示す。

【0212】

【表8】

表8：定着試験結果

		トナー量1.0mg/cm <sup>2</sup>			トナー量2.5mg/cm <sup>2</sup>		
		剥離不良 発生温度	得られた 最大グロス	ラチ チュード	剥離不良 発生温度	得られた 最大グロス	ラチ チュード
実施例15	トナーA15	200	85	55	190	83	30
実施例16	トナーA16	205	86	60	195	82	40
実施例17	トナーA17	195	84	45	190	78	30
実施例18	トナーA18	195	85	45	190	71	15
実施例19	トナーA19	220以上	83	70以上	195	95	50
実施例20	トナーA20	220以上	87	70以上	200	96	55
実施例21	トナーA21	220以上	82	70以上	200	95	45
実施例22	トナーA22	220以上	84	70以上	195	93	40
比較例10	トナーA10	165	75	35	剥離せず	—	無し
比較例11	トナーA11	170	45	10	剥離せず	—	無し
比較例12	トナーA12	190	82	40	剥離せず	—	無し
比較例13	トナーA13	剥離せず	—	無し	剥離せず	—	無し

【0213】（トナーの定着性の評価結果2）各トナーの定着性の評価結果は表8に示した通りであった。実施例で得られた各トナーは、離型用オイルを用いない場合においても、（トナーの定着性の評価1）での評価結果と同様な良好な結果を示した。一方、比較例で得られた各トナーは、（トナーの定着性の評価1）で述べたのと同様に、特に、画像トナー量が多い場合においてオフセット発生はみられなかったものの、定着器への巻き付きという剥離性不良を示した。

#### 【0214】 [実施例23]

（トナーの作製）

（1）ポリエステル樹脂の調整

ポリエステル樹脂A 50重量部と、ポリエステル樹脂B 50重量部とをバンバリー型混練機で熔融混練して、混合ポリエステル樹脂ABを得た。

【0215】（2）顔料分散液の作製

混合ポリエステル樹脂AB 50重量部と、シアン顔料50重量部とを、酢酸エチル150重量部に溶解および分散さ

せ、さらにガラスビーズを加えてサンドミル分散機に装着した。分散容器周囲を冷却しながら、高速撹拌モードで3時間分散した。さらに撹拌を続けながら酢酸エチルを適量加えて顔料濃度10重量%の顔料分散液を調整した。

#### 【0216】(3) 微粒子化ワックスの作成

あらかじめ乳鉢等で粉碎したワックス10重量部を、酢酸エチル90重量部に分散させ、この分散液を高圧乳化機APV GAULIN HOMOGENIZER 15MR 型を用い、圧力500kg/cm<sup>2</sup>でワックスの微粒子化を行った。微粒子化中に揮発した酢酸エチルを適宜追加しながら行った。得られた微分散液を同一プロセスにより再度微粒子化を行った。得られた微分散液中のワックス粒度をレーザ回折/散乱粒度分布測定装置LA-700(堀場製作所)を用いて測定したところ、約0.9μmであった。作製した微粒子化ワックスの分散液は、ワックスの重量濃度が10重量%濃度になるように酢酸エチルで希釈した。

#### 【0217】(4) 油相の作製

混合ポリエステル樹脂AB 87重量部を、酢酸エチル200重量部に溶解させ、この溶解液と、顔料分散液(樹脂濃度10重量%、顔料濃度10重量%)40重量部と、微粒子化ワックスの分散液(ワックス濃度10重量%)50重量部とを、ホモミキサー(エースホモジナイザー、日本精機社製)に投入し、毎分15000回転で2分間撹拌し、均一な油相を調整した。

#### 【0218】(5) 水相の作製1

炭酸カルシウム(平均粒径0.03μm)60重量部と、純水40重量部とを、ボールミルで4日間撹拌して、炭酸カルシウム水溶液を作製した。上述したレーザ回折/散乱粒度分布測定装置LA-700(堀場製作所)を用いて炭酸カルシウムの平均粒度を測定すると約0.08μmであった。

#### 【0219】(6) 水相の作製2

カルボキシルメチルセルロース(セロゲンBSH; 第一工業製薬社製)2重量部を、純水98重量部で溶解し、カルボキシルメチルセルロース水溶液を作製した。

#### 【0220】(7) トナーの製造方法

油相(4)60重量部と、炭酸カルシウム水溶液(5)10重量部と、カルボキシルメチルセルロース水溶液(6)30重量部とを、コロイドミル(日本精機社製)に投入し、ギャップ間隔1.5mm、毎分8000回転で20分間乳化を行った。次に、上記乳化物を、ロータリーエバポレータに投入し、室温30mmHgの減圧下で3時間脱溶媒を行った。その後、12N塩酸をpH2になるまで加え、炭酸カルシウムをトナー表面から除去した。その後、10Nの水酸化ナトリウムをpH10になるまで加え、さらに、超音波洗浄槽中で撹拌機で撹拌しながら一時間撹拌を継続した。さらに遠心沈降を行い、その上澄みを3回交換して洗浄した後乾燥して、顔料含有量4重量%、ワックス含有量5%のトナーを得た。得られたトナーに、疎水性シリカ粉末(R972: 日本アエロジル社製)を3重量%添加して

トナーを調整した。得られたトナーをトナーA23とする。

【0221】[実施例24] ポリエステル樹脂Bの代わりにポリエステル樹脂Cを用いた以外は実施例23と同様にしてトナーA24を作製した。

【0222】[実施例25] (4)の油相の作製において、トナー中のワックス含有量が7重量%になるように、混合ポリエステル樹脂AC、顔料分散液、微粒子化ワックスの分散液を、それぞれ85重量部、40重量部、70重量部に変更した以外は実施例24と同様にしてトナーA25を作製した。

【0223】[実施例26] (4)の油相の作製において、トナー中のワックス含有量が10重量%になるように、混合ポリエステル樹脂AC、顔料分散液、微粒子化ワックスの分散液がそれぞれ82重量部、40重量部、100重量部に変更した以外は実施例24と同様にしてトナーA26を作製した。

【0224】(トナーの転写効率の評価) 感光体から中間転写体への転写効率1の測定には、感光体上のトナー像を透明な粘着テープで採取し、その画像をカラー反射濃度計で測定する。次に、再度トナー像を作製し、トナー像を中間転写体へ転写し同様に粘着テープで採取しその画像濃度を測定した。

【0225】転写効率は以下の如く算出する。

転写効率1 = (中間転写体から採取したトナー画像濃度) / (感光体から採取したトナー画像濃度)

同様に中間転写体から転写材への転写効率は以下のごとく算出される。

【0226】転写効率2 = (転写材から採取したトナー画像濃度) / (中間転写体から採取したトナー画像濃度)

【0227】最終転写効率は以下のように算出される。

最終転写効率 = 転写効率1 × 転写効率2

以上の式に従って、混練粉碎法で作製したトナーA20、トナーA21、液中乾燥法で作製したトナーA23、トナーA24、トナーA25、及びトナーA26の転写効率を評価した。なお、トナー組成は表9に示した。表9中のワックスのPEとはテトラコンタンを示す。

【0228】

【表9】

表9：定着試験用トナーの組成と評価

	トナー名	使用ポリエ ステル樹脂 1	使用ポリエ ステル樹脂 2	転写 効率 1	転写 効率 2	トナー量2.5mg/cm <sup>2</sup>			参照試験 番号 (表2)
						剥離不良 発生温度	得られた最大 グロス	ラチチュード	
実施例20	トナーA20	A (46.6)	B (46.6)	96	98	200	93	50	(9)
実施例21	トナーA21	A (46.5)	C (46.5)	97	95	200	93	45	(10)
実施例23	トナーA23	A (45.5)	B (45.5)	99	99	210	95	55	(9)
実施例24	トナーA24	A (45.5)	C (45.5)	98	98	210	94	55	(10)
実施例25	トナーA25	A (44.6)	C (44.5)	98	99	210	92	50	(10)
実施例26	トナーA26	A (43.0)	C (43.0)	98	98	205	89	45	(10)

【0229】(転写効率の評価結果) 転写効率の評価結果は表9の通りであった。混練粉碎方法で作製したトナーA20及びトナーA21の、感光体1から中間転写体4への転写効率は95~97%であり、中間転写体4から被転写材10への転写効率は95~98%であり、総合的に90~95%の転写効率を示した。この値は画像劣化においては特に問題がなく、また、残留トナーもクリーニングブレード等により除去可能であり、実用上問題はなかった。一方、液中乾燥法で作製したトナーA23、トナーA2

4、トナーA25、及びトナーA26の感光体1から中間転写体4への転写効率は98~99%であり、中間転写体4から被転写材10への転写効率は98~99%であり、総合的に96~98%の非常に高い転写効率を示した。これは、液中乾燥方法でトナーを作製した場合には、トナーの形状をほぼ球形にすることができ、そのため感光体及び転写体との接触面積を小さくできることに起因している。また、トナーA23、トナーA24、トナーA25及びトナーA26についても(トナーの定着性の評価2)と同様に評価したところ、十分な定着ラチチュードを有していた。

【0230】表9に示した各トナーの熱ブロッキング性及びOHP透光性を評価した。

(熱ブロッキング評価) トナー5gを40℃、50%RHのチャンバーに17時間放置した。室温に戻した後、トナー2gを目開き45μmのメッシュに投入し、一定の条件で振動させた。メッシュ上に残ったトナーの重量を測定し、仕込み量に対する重量比を算出した。この数値をトナー熱ブロッキング指数とした。評価結果を表10に示す。

【0231】(OHP透光性評価) (トナーの定着性の評価1)において、被定着部材として白黒トナー用OHP(富士ゼロックス社製)を用い、トナーをシアントナー単色とし、画像トナー量を0.7mg/cm<sup>2</sup>とし、定着器のプロセス速度を50mm/secとした以外は(トナーの定着性の評価1)と同様にして各トナーを定着した。定着画像の透過率を分光光度系U-3210(日立製作所製、波長480nm)を用いて測定した。なお、透過率は最も高いグロスが得られたものを測定した。評価結果を表10に示す。

【0232】

【表10】



表10：定着試験用トナーの組成と評価

	トナー名	使用ポリエ ステル樹脂 1	使用ポリエ ステル樹脂 2	Max	粒径 ( $\mu\text{m}$ )	熱ブロッ キング指 数 (%)	OHP 透光性 (%)	参照樹脂番 号 (表2)
実施例20	トナーA20	A (46.5)	B (46.5)	PE (3.0)	10.2	5.7	92	(9)
実施例21	トナーA21	A (46.5)	C (46.5)	PE (3.0)	8.3	4.9	93	(10)
実施例23	トナーA23	A (45.5)	B (45.5)	PE (5.0)	7.3	4.1	89	(9)
実施例24	トナーA24	A (45.5)	C (45.5)	PE (5.0)	7.6	3.3	88	(10)
実施例25	トナーA25	A (44.5)	C (44.5)	PE (7.0)	7.5	3.1	86	(10)
実施例26	トナーA26	A (43.0)	C (43.0)	PE (10.0)	7.6	3.3	80	(10)

【0233】(熱ブロッキング及びOHP透光性評価結果)表10に明らかなように、各トナーとも非常にすぐれた熱ブロッキング性を示した。熱ブロッキング指数としては10%以上になると実機で問題が発生することがあるが、本発明のトナーは実用上十分な値を示した。特に液中乾燥法によって作製されたトナーはより優れた値を示した。一方OHP透光性は、ワックス含有量が10重量%以上になるとOHP透光性が低下し始めたが、実用上

は80%以上であれば問題なく、各トナー共実用上十分な値を示した。

【0234】(耐久性評価)実施例3で得られたトナーA3を用いて、連続画像出力および定着を行った。画像出力装置及び定着装置は(トナーの定着性の評価1)と同様のものを用い、両者を接続して用いた。10万枚の連続画像出力後も画像の乱れは発生せず、初期とほとんど変化の無い良好なものであった。また、定着においても、オフセットや巻き付き等は発生せず、定着ロールの汚染も無かった。次に、実施例11で得られたトナーA11を用いて、同様に連続画像出力および定着を行った。5000枚の連続画像出力後も画像の乱れは発生せず、初期とほとんど変化の無い良好なものであった。また、定着においても、オフセットや巻き付き等は発生せず、定着ロールの汚染も無かった。

【0235】[実施例27]厚さ100  $\mu\text{m}$ の受像層を形成していないPETフィルムを、そのまま画像評価に用いた。表面抵抗制御のために、リン酸アルキル系界面活性剤1重量部を、トルエン100重量部に溶解して得られた溶液を、バーコーターを用いてPETフィルム上に塗布・乾燥して被転写フィルムを作製した。この被転写フィルムをフィルムAとする。フィルムAの表面電気抵抗値は $8.0 \times 10^{10} \Omega/\text{cm}^2$ であった。

【0236】[実施例28]ポリエステル樹脂の合成例で得られた非晶性ポリエステル樹脂A 6重量部と、非晶性ポリエステルB 14重量部と、リン酸アルキル系界面活性剤1重量部とを、トルエン100重量部に溶解して得られた溶液を、バーコーターを用いて、PETフィルム上に塗布・乾燥して、被転写フィルムBを作製した。受像層の樹脂の粘弾性特性値は、表2の樹脂番号(8)と同様であった。

【0237】[実施例29]受像層を形成する熱可塑性樹脂として、非晶性ポリエステル樹脂A 10重量部と、非晶性ポリエステルB 10重量部とを用いた以外は実施例24と同様にして、被転写フィルムCを作製し、評価した。フィルムCの受像層樹脂の粘弾性特性値は、表2の樹脂番号(9)と同様であった。

【0238】[実施例30]受像層を形成する熱可塑性樹脂として、非晶性ポリエステル樹脂B 20重量部を用いた以外は実施例24と同様にして、被転写フィルムDを作製し、評価した。フィルムDの受像層樹脂の粘弾性特性値は、表2の樹脂番号(2)と同様であった。

【0239】[実施例31]受像層を形成する熱可塑性樹脂として、非晶性ポリエステル樹脂F 20重量部を用いた以外は実施例24と同様にして、被転写フィルムEを作製し評価した。フィルムEの受像層樹脂の粘弾性特性値は、表2の樹脂番号(6)と同様であった。

【0240】(耐オフセット性評価)トナーとして、実施例6で得られたトナーA6を用い、実施例27～実施例31で得られた各フィルム上に、前述の画像出力方法

と同様にして、ソリッドの未定着画像をトナー量2.5mg/cm<sup>2</sup>で作製した。未定着画像を形成したフィルムを、前述のトナーの定着性の評価で使用した定着器を用いて、かつ、離型剤を同様に塗布して、用紙搬送速度を毎秒50mmとして、170℃で定着した。フィルムを通紙後直ちに白紙を通紙して、白紙にトナーが付着した場合にはオフセット発生と判断した。フィルム受像層のオフセットは、受像層が透明であることから白紙上では目視確認できないため、定着後のフィルム表面に波打ちや、受像層はがれ等の劣化が発生していないか確認した。

(光透過性評価)トナーとして、実施例6で得られたトナーA6を用い、フィルム上に、前述の画像出力方法と同様にして、画像面積率20%の中間調未定着画像をトナ\*

\*一量0.7mg/cm<sup>2</sup>で作製し、光透過性は前述のOHP透光性の評価と同様に評価を行った。

【0241】(耐オフセット性及び光透過性評価結果)耐オフセット性及び光透過性評価結果を表11に示した。中間調画像はソリッド画像と異なりトナーのエッジ部が多いことから、中間調画像部においては、光透過性がソリッド部と比べて低下するのが通常である。従って、中間調画像部においては、光透過性が70%以上であることが最低条件で、80%以上であるとオリジナルと同等の発色性が得られる。逆に70%を下回ると投影画像がグレーがかって濁った色になってしまう。

【0242】

【表11】

表11：被転写フィルムの耐オフセット性及び光透過性評価結果

	フィルム	オフセット	光透過性 (%)	参照樹脂番号 (表2)
実施例27	A	無し	76	無し
実施例28	B	無し	88	(8)
実施例29	C	無し	88	(9)
実施例30	D	無し	85	(2)
実施例31	E	無し	86	(6)

【0243】以上のことを考慮すると、表11からもわかるように、受像層を形成しない実施例27ので得られた被転写フィルムAを用いた場合は、中間調画像を形成した場合の投影画像は若干濁りが発生していたが、本発明のトナーと同じ材料で受像層を形成したフィルムを用いて、画像形成を行った場合(実施例28～実施例31)は、得られた画像は、優れた光透過性を示し、投影画像も濁りのない鮮明なものであった。また、実施例27～実施例31から、本発明のトナーを用いている限り、被転写フィルムによらず、耐オフセット性が良好であった。また、画像上も定着や帯電等に起因するような画像劣化は発生していなかった。

【0244】

【発明の効果】本発明の電子写真用トナーは、カラートナーにも好適であり、白黒トナー定着と同様の離型剤塗布量で定着が可能であり、高画質・高発色であり、かつ、信頼性と耐久性に優れている。また、この電子写真用トナーを用いた電子写真用現像剤は高画質・高発色である。

【0245】また、ポリエステル樹脂の特性を損なわない範囲で、ビニル系樹脂を補助的に含有させることにより、さらに、製造性を向上させることができる。

【0246】また、現像剤として本発明のこの電子写真用現像剤を用いる画像形成方法によれば、高画質・高発色の画像を得られ、被転写体への離型剤の影響も少ないの

で、記録材の加工性にも優れる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の電子写真用トナーに用いられる結着樹脂の粘弾性特性値の説明図である。

【図2】 本発明の電子写真用トナーに用いられる結着樹脂の剥離性の温度依存性の概念図である。

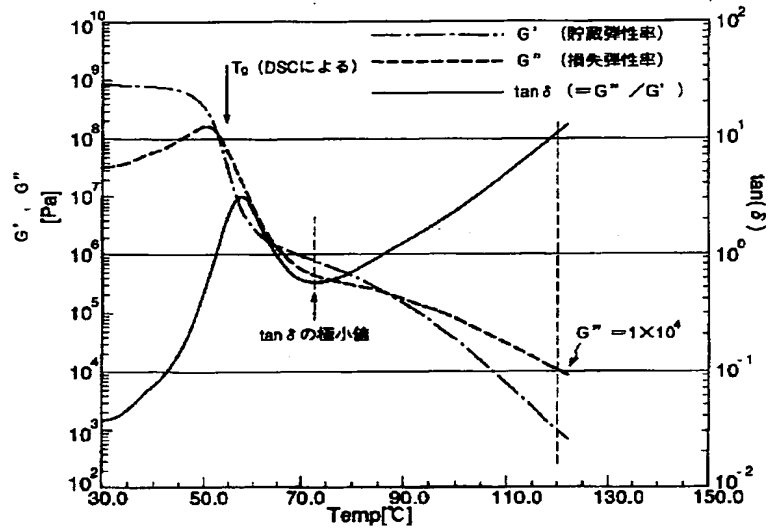
【図3】 本発明の画像形成方法に用いる加熱定着装置の例を示す概略構成図である。

【図4】 本発明の画像形成方法を説明するための画像出力装置の例を示す概略構成図である。

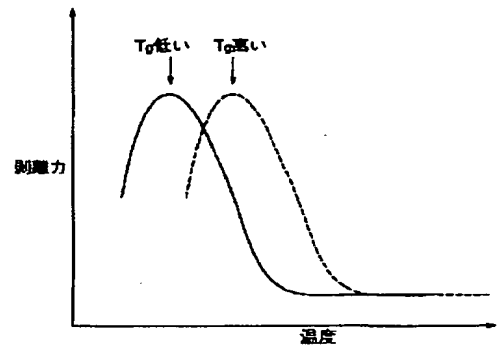
【符号の説明】

- 1 熱定着ローラ
- 2 圧着ローラ
- 9 離型剤塗布装置
- 10 加熱源
- 11 定着部材表面層
- 12 弾性層
- 13 トナー像(非定着画像)
- 14 被転写体(記録材)
- 15 離型剤
- 21 感光体(静電潜像担持体)
- 22 帯電器
- 23 露光装置
- 24 中間転写体
- 25 四色現像器(25a, 25b, 25c, 25d)

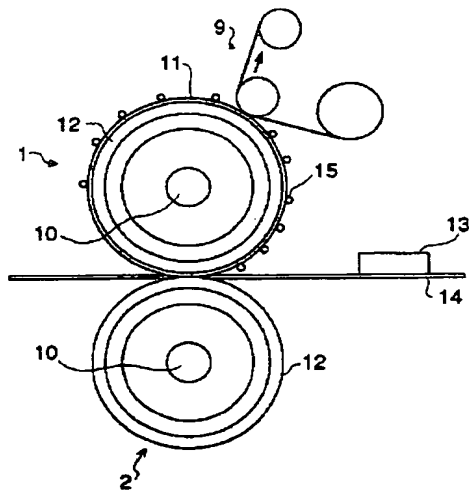
【図1】



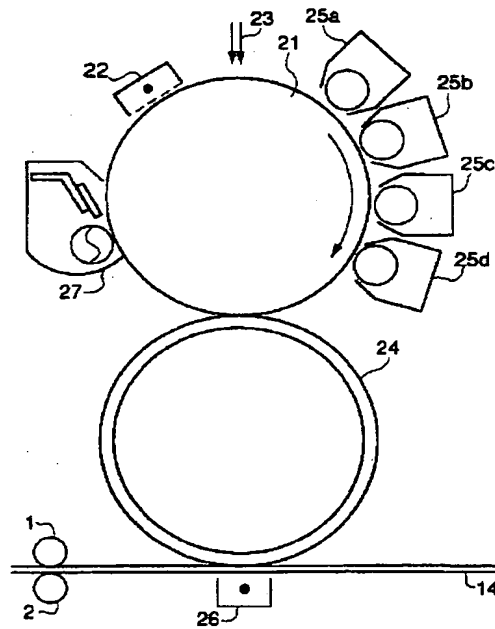
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

識別記号

F I

G 0 3 G

9/08

3 8 1

9/10

3 5 1